

ZUR STRUKTURCHEMIE DER IM OLIVINTYP
KRISTALLISIERENDEN ORTHOSILICATE

Me_2SiO_4 (Me = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni)

Christian Riekell

1973

ZUR STRUKTURCHEMIE DER IM OLIVINTYP KRISTALLISIERENDEN
ORTHOSILICATE Me_2SiO_4 (Me = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni)

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Christian Riekell

aus Wien

München

1973



1. Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Weiss

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. -P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Februar 1973

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1967 bis Sommer 1972 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. A. Weiss danke ich für die interessante Themenstellung, die großzügige apparative Unterstützung, die gewährte Selbständigkeit und für viele Anregungen die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgingen.

Dank schulde ich auch Herrn Prof. Dr. H. Schäfer (Darmstadt) der mich für die Röntgenographie und Datenverarbeitung interessierte.

Mein Dank gilt auch:

Dem Leibniz Rechenzentrum für die Bereitstellung von Rechenzeit und Beratung bei Rechenproblemen.

Herrn Dr. G. Huttner für die Überlassung einer Reihe von Rechenprogrammen.

Dem Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Hoppe für die Einführung in die Methode der automatisierten Röntgenstrukturanalyse und für die Beratung im Programmsystem "XRAY-67" am Rechenzentrum Garching.

Herrn Dr. H. O. Becker für wertvolle Hinweise bei der Diskussion der Madelungenergien.

Die vorliegende Arbeit enthält die Ergebnisse der Untersuchungen über die
Einwirkung der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Zersetzung
von Natriumcarbonat.

Die Untersuchungen wurden von Herrn Dr. W. B. Smith durchgeführt.
Die Versuche wurden in der chemischen Abteilung des
physikalischen Instituts der Universität von Chicago
angestellt.

Die Versuche wurden in der chemischen Abteilung des
physikalischen Instituts der Universität von Chicago
angestellt.

Die Versuche wurden in der chemischen Abteilung des
physikalischen Instituts der Universität von Chicago
angestellt.

Die Versuche wurden in der chemischen Abteilung des
physikalischen Instituts der Universität von Chicago
angestellt.

Die Versuche wurden in der chemischen Abteilung des
physikalischen Instituts der Universität von Chicago
angestellt.

Die Versuche wurden in der chemischen Abteilung des
physikalischen Instituts der Universität von Chicago
angestellt.

Die Versuche wurden in der chemischen Abteilung des
physikalischen Instituts der Universität von Chicago
angestellt.

Die Versuche wurden in der chemischen Abteilung des
physikalischen Instituts der Universität von Chicago
angestellt.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Inhaltsübersicht	1
A. Einführung	12
I. Problemstellung	12
II. Der Modellcharakter der Untersuchung	13
III. Das Olivingitter	14
B. Experimentelle Methoden, Durchführung und Auswertung	17
I. Synthesen der Olivine	17
1. Bildungsbedingungen	17
2. Kontrolle der Reaktion	18
3. Darstellung von Pulverpräparaten	19
4. Synthesen von Einkristallen	22
4.1. Darstellung von Einkristallen aus dem Schmelzfluß	23
4.2. Hydrothermalsynthesen von Olivineinkristallen	28
II. Röntgenographische Untersuchungen	32
1. Auswahl des Kristallmaterials	32
2. Verfeinerung der Gitterkonstanten	33
3. Vorbereitung der Kristalle zur Messung	34
4. Apparative Voraussetzungen zur Intensitätsmessung an Olivineinkristallen	35
5. Kristalljustierung	37
6. Messung der Intensitäten	38
7. Auswertung der Meßdaten	40
8. Korrektur der Meßdaten	42
8.1. Gewichtung der Meßdaten	42
8.2. Absorptionskorrektur	43
9. Strukturverfeinerung	44
10. Ergebnisse der Parameterbestimmung, Abstände und Valenzwinkel	48

	Seite
11. Die anisotropen Temperaturfaktoren des Mg_2SiO_4 -Gitters	53
11.1. Einleitung	53
11.2. Praktische Durchführung	54
C. Ergebnisse und ihre Diskussion	56
I. Ergebnisse der röntgenographischen Strukturverfeinerung	56
1. Einleitung	56
2. Erläuterung der Symbole und Abkürzungen	58
3. Beziehung des Olivingitters zur hexagonal dichtesten Packung	60
4. Die Kombination der Bausteine zum Olivingitter	66
4.1. Die SiO_4 -Tetraeder	66
4.2. Die MeO_6 -Oktaeder	67
4.3. Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder mit den Me(1)-Oktaedern	73
4.4. Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder und der Me(1)-Oktaeder mit den Netzen aus Me(2)-Oktaedern	74
4.5. Die Verzerrungen der Bausteine im Olivingitter	76
4.6. Die Temperaturschwingungen der Atome im Olivingitter	80
4.7. Zusammenfassung und Ausblick	85
5. Der Einfluß der Kationen auf die Struktur des Olivingitters	86
5.1. Das Elementarzellenvolumen der Olivine	86
5.2. Die Kompressibilität von Olivin	88
5.3. Bindungslängen und Bindungswinkel	89
II. Die Madelungenergien der Olivine	97
1. Einleitung	97
2. Berechnung der Madelungenergien	98
3. Deutung und Aussagen der Madelungenergien	103
4. Der Zusammenhang von Madelung- und Gitterenergien	110

	Seite
III. Das Kristallfeld der Oktaederbausteine	115
1. Einleitung	115
2. Aufnahmebedingungen der Elektronenspektren	115
3. Die MeO_6 -Oktaederbausteine	116
4. Die Ausdeutung der Elektronenspektren	117
5. Die Zuordnung der Banden der Elektronenspektren am Beispiel des Mn_2SiO_4	118
5.1. Das Elektronenspektrum von Fe_2SiO_4	122
5.2. Das Elektronenspektrum von Co_2SiO_4	124
5.3. Das Elektronenspektrum von Ni_2SiO_4	126
6. Zusammenfassung und Ausblick	128
6.1. Darstellung der Mischkristalle $\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$ und röntgenographische Untersuchung	130
6.2. Deutung der Ergebnisse der Gitterkonstantenver- feinerung	131
6.3. Der Einfluß der Reaktionstemperatur auf die unterschiedliche Besetzung der Lagen im Olivin- gitter	133
IV. Die Kraftkonstanten der SiO_4 -Bausteine im Olivingitter	135
1. Einleitung	135
2. Lagegruppenanalyse des SiO_4 -Tetraeders	136
3. Beobachtung der Schwingungen des SiO_4 -Tetraeders im IR-Spektrum	141
4. Normalkoordinatenanalyse des SiO_4 -Tetraeders	142
4.1. Aufstellung der U-Matrix	146
4.2. Aufstellung der G-Matrix	148
4.3. Aufstellung der F-Matrix	148
4.4. Zuordnung der Frequenzen zu den Symmetrierassen	156
4.5. Berechnung der Valenzkraftkonstanten	158
5. Bedeutung der Valenzkraftkonstanten	159
V. Einfluß der Kationen auf die Anisotropie der Ver- zerrung des Olivingitters	170
1. Einleitung	170

	Seite
2. Die Verzerrung der Bausteine im Olivingitter	170
3. Ausblick	178
D. Anhang	180
I. Im Rahmen der Arbeit verwendete Rechenprogramme	180
II. IR-Spektren der Olivine	183
III. G-Matrizen der SiO_4 -Tetraeder in Olivingittern	186
IV. F-Matrizen der SiO_4 -Tetraeder in Olivingittern	190
V. Schwingungsfrequenzen, Gleichgewichtsabstände und Kraftkonstanten zweiatomiger Moleküle	193
E. Literaturverzeichnis	194

Inhaltsübersicht

Die in den Silicaten vorkommende Metalloxanbindung - Si-O-Me - wurde bisher nur an wenigen Systemen eingehend als Funktion des Kations Me^{2+} studiert. In der vorliegenden Arbeit wurde das einfachste Orthosilicatgitter, das der Olivine (Me_2SiO_4), mit verschiedenen modernen Untersuchungsmethoden untersucht.

Die für die Untersuchung notwendigen Einkristalle mit $\text{Me}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ wurden hydrothermal bzw. aus LiCl-Schmelzen gewonnen.

Die Kristallstrukturen der 5 orthorhombischen Verbindungen, die in der Raumgruppe D_{2h}^{16} - Pnma kristallisieren, wurden röntgenographisch verfeinert. Dazu wurden auf den automatischen Siemens- bzw. Hilger & Watts-Diffraktometern zwischen 1062 und 2157 unabhängige Interferenzen gemessen. Die Einkristallsynthese und Struktur von dem isotypen γ Ca_2SiO_4 wurde von Czaya (15) beschrieben.

Zur Absorptionskorrektur wurden die Kristalle von Fe_2SiO_4 und Co_2SiO_4 zu Kugeln geschliffen. Zusätzlich wurde für alle Kristalle, außer Mg_2SiO_4 und Co_2SiO_4 , eine rechnerische Korrektur nach der Methode von Huber und Kopfmann (20) durchgeführt.

Aus den Daten wurden die Atomparameter nach einem "Least-Square" Programm unter Berücksichtigung isotroper Temperaturfaktoren ermittelt. Im einzelnen ergab sich:

Tab. 1: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Olivine. Werte für γ Ca₂SiO₄ nach (15).

Aufstellung der Zelle: Pmnb. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	B(Å ²)
Mg (1)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	0.402(8)
Mg (2)	0.25(0)	0.27745(6)	-0.0086(1)	0.397(8)
Si (1)	0.25(0)	0.09407(5)	0.42640(9)	0.173(6)
O (1)	0.25(0)	0.0912(1)	-0.2337 (2)	0.41(1)
O (2)	0.25(0)	-0.0530(1)	0.2785(2)	0.39(1)
O (3)	0.0331(1)	0.16305(8)	0.2772(2)	0.429(8)

Atom	x	y	z	B(Å ²)
Ca(1)	0.0(0)	0.0(0)	0.0	0.44(2)
Ca(2)	0.25(0)	0.2809(2)	-0.0096(5)	0.38(2)
Si(1)	0.25(0)	0.0959(3)	0.4283(6)	0.23(3)
O(1)	0.25(0)	0.0926(7)	-0.2502(16)	0.55(8)
O(2)	0.25(0)	-0.0393(6)	0.2981(16)	0.49(7)
O(3)	0.567(8)	0.1620(4)	0.2954(11)	0.38(5)

Atom	x	y	z	B(Å ²)
Mn(1)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	0.378(8)
Mn(2)	0.25(0)	0.28035(5)	-0.0124(1)	0.269(7)
Si(1)	0.25(0)	0.0964(1)	0.4273(2)	0.14(1)
O(1)	0.25(0)	0.0934(3)	-0.2424(6)	0.34(2)
O(2)	0.25(0)	-0.0465(2)	0.2893(6)	0.29(2)
O(3)	0.0417(3)	0.1641(2)	0.2869(4)	0.37(1)

Atom	x	y	z	B($\text{\AA}^2$)
Fe(1)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	0.245(5)
Fe(2)	0.25(0)	0.28011(4)	-0.01407(9)	0.218(5)
Si(1)	0.25(0)	0.0974(1)	0.4308(2)	0.103(9)
O(1)	0.25(0)	0.0917(2)	-0.2324(5)	0.26(1)
O(2)	0.25(0)	-0.0467(2)	0.2903(5)	0.28 (1)
O(3)	0.0362(3)	0.1655(2)	0.2886(4)	0.32(1)

Atom	x	y	z	B($\text{\AA}^2$)
Co(1)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	0.30(1)
Co(2)	0.25(0)	0.27695(5)	-0.0102(1)	0.31(1)
Si(1)	0.25(0)	0.0949(1)	0.4287(2)	0.22(1)
O(1)	0.25(0)	0.0911(3)	-0.2326(6)	0.37(2)
O(2)	0.25(0)	-0.0506(3)	0.2838(6)	0.37(2)
O(3)	0.0345(4)	0.1644(2)	0.2833(4)	0.36(2)

Atom	x	y	z	B($\text{\AA}^2$)
Ni(1)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	0.157(5)
Ni(2)	0.25(0)	0.27375(3)	-0.00770(7)	0.159(5)
Si(1)	0.25(0)	0.09435(8)	0.4275(2)	0.119(8)
O(1)	0.25(0)	0.0933(2)	-0.2311(4)	0.23(1)
O(2)	0.25(0)	-0.0548(2)	0.2820(4)	0.21(1)
O(3)	0.0297(2)	0.1632(1)	0.2745(3)	0.23(1)

Zur Diskussion erwies es sich als zweckmäßig, das Olivingitter mit SiO_4 -Tetraedern und zwei unterschiedlichen MeO_6 -Oktaedern (Symmetrie C_s und C_i) zu behandeln. Das Gitter hat bei unterschiedlicher Größe der Me^{2+} Kationen nur wenige Freiheitsgrade zur Ausdehnung bzw. Kontraktion. Die eine Oktaederart (Symmetrie C_i) ist über gemeinsame Kanten zu Ketten parallel zur a-Achse ver-

knüpft. Die Spitzen je zweier Oktaeder in einer Kette werden durch Si-Atome paarweise verklammert. Diese Baueinheit wird durch die zweite Oktaederart (Symmetrie C_s) verknüpft, die für sich zweidimensionale, ecken-verknüpfte Oktaedernetze bildet. Diese Netze liegen parallel zur ac-Ebene. Entsprechend dieser Verknüpfungsprinzipien wirkt sich eine Änderung der Größe der Me^{2+} -Kationen besonders auf die a- und b-Achse aus.

Tab. 2: Gitterkonstanten und Elementarzellenvolumen der Olivine.

Standardabweichungen in Klammern. Aufstellung der Elementarzelle:

Pmn₂. Achsen von γ Ca_2SiO_4 nach (15).

Kristall	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V _{zelle} (Å ³)
Mg ₂ SiO ₄	5.977(3)	10.196(5)	4.755(3)	289.8
γ Ca ₂ SiO ₄	6.760(2)	11.225(3)	5.078(2)	385.3
Mn ₂ SiO ₄	6.257(3)	10.598(5)	4.901(3)	325.0
Fe ₂ SiO ₄	6.093(3)	10.485(5)	4.820(3)	307.9
Co ₂ SiO ₄	6.003(3)	10.309(5)	4.782(3)	295.9
Ni ₂ SiO ₄	5.917(3)	10.119(5)	4.731(3)	283.3

Die Verzerrung der Tetraeder und Oktaeder äußert sich in beträchtlichen Abweichungen der Si-O und Me-O Abstände von den Mittelwerten.

Tab. 3: Si-O und Me-O Abstände in den Olivingittern (in Å).

Standardabweichungen in Klammern. Werte für γ Ca₂SiO₄ nach (15).

Si(1) Tetraeder; Lagesymmetrie: m

Abstand	Multipl.	Mg ₂ SiO ₄	γ Ca ₂ SiO ₄	Mn ₂ SiO ₄	Fe ₂ SiO ₄	Co ₂ SiO ₄	Ni ₂ SiO ₄
Si(1)-O(1)	1	1.616(1)	1.634(9)	1.619(3)	1.624(2)	1.620(3)	1.615(2)
Si(1)-O(2)	1	1.656(1)	1.655(8)	1.659(3)	1.656(2)	1.654(3)	1.659(2)
Si(1)-O(3)	2	1.636(1)	1.647(6)	1.639(2)	1.637(2)	1.633(2)	1.646(1)
Si(1)-O _{mittel}		1.636	1.646	1.639	1.638	1.635	1.641

Me(1) Oktaeder; Lagesymmetrie $\bar{1}$

Abstand	Multipl.	Mg ₂ SiO ₄	γ Ca ₂ SiO ₄	Mn ₂ SiO ₄	Fe ₂ SiO ₄	Co ₂ SiO ₄	Ni ₂ SiO ₄
Me(1)-O(1)	2	2.082(1)	2.355(6)	2.199(2)	2.121(2)	2.091(2)	2.066(1)
Me(1)-O(2)	2	2.068(1)	2.311(6)	2.168(2)	2.126(2)	2.090(2)	2.068(1)
Me(1)-O(3)	2	2.131(1)	2.388(8)	2.251(2)	2.235(2)	2.180(2)	2.108(1)
Me(1)-O _{mittel}		2.094	2.351	2.206	2.161	2.120	2.081

Me(2) Oktaeder; Lagesymmetrie: m

Abstand	Multipl.	Mg ₂ SiO ₄	γ Ca ₂ SiO ₄	Mn ₂ SiO ₄	Fe ₂ SiO ₄	Co ₂ SiO ₄	Ni ₂ SiO ₄
Me(2)-O(1)	1	2.180(1)	2.442(8)	2.280(3)	2.238(3)	2.191(3)	2.110(1)
Me(2)-O(2)	1	2.046(1)	2.286(8)	2.136(3)	2.112(3)	2.081(3)	2.036(1)
Me(2)-O(3)	2	2.211(1)	2.426(6)	2.317(2)	2.295(2)	2.234(2)	2.175(1)
Me(2)-O(3)	2	2.066(1)	2.385(6)	2.155(2)	2.066(2)	2.064(2)	2.052(1)
Me(2)-O _{mittel}		2.130	2.392	2.226	2.179	2.145	2.100

Die $\text{O}^{\text{Si}}\text{O}$ und die $\text{O}^{\text{Me}}\text{O}$ Winkel weichen von den Winkeln idealer Tetraeder (109.47°) und Oktaeder (90°) ab.

Tab. 4: Winkel in den Olivinetraedern und Oktaedern (in Grad) Standardabweichungen in Klammern . Werte für $\gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ nach (15).

Si(1) Tetraeder; Lagesymmetrie m

Winkel	Mul- tipl.	Mg_2SiO_4	$\gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	Mn_2SiO_4	Fe_2SiO_4	Co_2SiO_4	Ni_2SiO_4
O(1)-Si(1)-O(2)	1	114, 11(6)	112, 2(4)	112, 9(1)	112, 1(1)	113, 4(1)	112, 1(1)
O(1)-Si(1)-O(3)	2	116, 17(4)	114, 8(3)	115, 3(1)	115, 76(8)	115, 9(1)	115, 8(1)
O(2)-Si(1)-O(3)	2	101, 83(4)	104, 4(3)	103, 2(1)	103, 1(1)	102, 7(1)	103, 1(1)
O(3)-Si(1)-O(3)	1	104, 76(6)	105, 0(3)	105, 3(1)	105, 5(1)	104, 7(1)	105, 5(1)

Me(1) Oktaeder; Lagesymmetrie $\bar{1}$

Winkel	Mul- tipl.	Mg_2SiO_4	$\gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	Mn_2SiO_4	Fe_2SiO_4	Co_2SiO_4	Ni_2SiO_4
O(1)-Me(1)-O(2)	2	86, 56(3)	84, 9(2)	86, 70(8)	86, 42(7)	86, 69(8)	87, 20(6)
O(1)-Me(1)-O(2)	2	93, 44(3)	95, 0(2)	93, 30(8)	93, 58(7)	93, 31(8)	92, 80(6)
O(1)-Me(1)-O(3)	2	85, 12(4)	83, 5(2)	84, 7(1)	84, 60(8)	85, 0(1)	84, 74(7)
O(1)-Me(1)-O(3)	2	94, 88(4)	96, 5(2)	95, 3(1)	95, 40(8)	94, 9(1)	95, 26(7)
O(2)-Me(1)-O(3)	2	74, 96(4)	67, 4(2)	71, 56(8)	72, 46(8)	73, 8(1)	75, 71(7)
O(2)-Me(1)-O(3)	2	105, 04(4)	112, 5(2)	108, 44(8)	107, 54(8)	106, 1(1)	104, 29(7)

Me(2) Oktaeder; Lagesymmetrie m

Winkel	Mul- tipl.	Mg ₂ SiO ₄	Ca ₂ SiO ₄	Mn ₂ SiO ₄	Fe ₂ SiO ₄	Co ₂ SiO ₄	Ni ₂ SiO ₄
O(1)-Me(2)-O(3)	2	80.94(4)	80.9(2)	81.41(8)	80.62(7)	81.43(9)	82.03(6)
O(1)-Me(2)-O(3)	2	90.78(4)	91.4(2)	90.67(7)	91.54(7)	91.37(7)	91.06(6)
O(2)-Me(2)-O(3)	2	96.72(4)	100.7(2)	97.64(8)	97.19(8)	96.70(9)	96.67(7)
O(2)-Me(2)-O(3)	2	90.89(4)	87.6(2)	89.94(7)	89.89(7)	89.93(8)	89.91(6)
O(3)-Me(2)-O(3)	1	71.79(5)	65.2(2)	68.4(1)	69.2(1)	70.7(1)	73.59(8)
O(3)-Me(2)-O(3)	2	88.73(2)	86.8(2)	87.59(5)	87.58(5)	88.49(5)	89.14(4)
O(3)-Me(2)-O(3)	1	109.97(5)	120.7(2)	115.7(1)	115.1(1)	111.7(1)	107.57(8)

Zwischen dem Si-O Bindungsabstand und dem O-Si-O Winkel wurde ein nicht-linearer Zusammenhang gefunden. Dabei weicht der O-Si-O Winkel umsomehr vom Tetraederwinkel nach oben ab, je höher der Bindungsgrad der Si-O Bindung ist. Die Bindungswinkel längerer Si-O Bindungen sind demgegenüber kleiner als 109.47 Grad.

Für das Mg₂SiO₄-Gitter wurden die anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Dabei änderten sich die Atomparameter nicht mehr signifikant.

Tab. 5: Anisotrope Temperaturfaktoren der Mg₂SiO₄-Struktur (in Å²).

Standardabweichungen in Klammern. Der Temperaturfaktor ist definiert als: $e^{-\left(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2\beta_{12} hk + 2\beta_{13} hl + 2\beta_{23} kl\right)}$

β_{ij}	Mg(1)	Mg(2)	Si(1)	O(1)	O(2)	O(3)
β_{11}	0.00238(8)	0.00288(8)	0.00138(6)	0.00293(14)	0.00307(15)	0.00272(9)
β_{22}	0.00127(3)	0.00087(3)	0.00050(2)	0.00128(5)	0.00080(5)	0.00119(3)
β_{33}	0.00396(13)	0.00458(14)	0.00122(9)	0.00313(21)	0.00467(23)	0.00452(15)
β_{12}	-0.00036(4)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	0.00039(5)
β_{13}	-0.00032(9)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	-0.00015(11)
β_{23}	-0.00012(5)	0.00005(5)	0.00001(3)	0.00005(9)	-0.00005(9)	0.00008(6)

Auf der Basis der anisotropen Temperaturfaktoren konnten die Halbachsen der thermischen Ellipsoide und deren Orientierung zu den kristallographischen Achsen bestimmt werden.

Die Schwerpunktsvolumina der Mg- und O-Ellipsoide unterscheiden sich nur wenig, während das Schwerpunktsvolumen des Si-Ellipsoiden um etwa 73 % kleiner ist. In der Orientierung und Verzerrung der O-Ellipsoide zeigt sich der Einfluß der Si-Atome. So konnte gezeigt werden, daß die thermischen Ellipsoide der O-Atome senkrecht zur Si-O Bindungsrichtung verzerrt sind. Diese Verzerrung wird umso größer, je kleiner der Si-O Bindungsabstand ist.

Tab. 6: Achsen der thermischen Ellipsoide und deren Orientierung zu den kristallographischen Achsen.

Atom	Länge (Å)	Winkel der Halbachsen zu:			$V_{\text{Ellipsoide}} \cdot 10^3$ (Å ³) · 10 ³
		a	b	c (Grad)	
Mg(1)	$\bar{u}_1$ 0.0634	7.2	84.2	85.8	5.9
	$\bar{u}_2$ 0.1345	94.8	83.5	8.1	
	$\bar{u}_3$ 0.1646	84.7	171.3	83.1	
Mg(2)	$\bar{u}_1$ 0.0722	0.0	90.0	90.0	5.9
	$\bar{u}_2$ 0.1351	90.0	169.9	79.9	
	$\bar{u}_3$ 0.1452	90.0	79.9	10.1	
Si(1)	$\bar{u}_1$ 0.0500	0.0	90.0	90.0	1.6
	$\bar{u}_2$ 0.0748	90.0	91.1	1.1	
	$\bar{u}_3$ 0.1026	90.0	178.9	91.1	
O(1)	$\bar{u}_1$ 0.0728	0.0	90.0	90.0	6.0
	$\bar{u}_2$ 0.1197	90.0	92.2	2.2	
	$\bar{u}_3$ 0.1643	90.0	177.8	92.2	
O(2)	$\bar{u}_1$ 0.0745	0.0	90.0	90.0	5.9
	$\bar{u}_2$ 0.1296	90.0	173.9	96.1	
	$\bar{u}_3$ 0.1465	90.0	96.1	6.1	

noch Tab. 6

Atom	Länge (Å)	Winkel der Halbachsen zu:			$V_{\text{Ellipsoide}} \cdot 10^3$ (Å ³) · 10 ³
		a	b	c (Grad)	
O(3)	$\bar{u}_1$ 0.0680	7.0	96.8	88.1	6.5
	$\bar{u}_2$ 0.1436	92.9	98.5	8.9	
	$\bar{u}_3$ 0.1596	96.4	169.1	98.8	

Zur Deutung dieser Verzerrungen konnte das Modell eines einfachen Potentialfeldes herangezogen werden. Danach ist der größte Potentialanstieg auf der Si-O(1) Verbindungslinie zu erwarten, da diese Bindung durch die Kristallkräfte am stärksten verkürzt wird. Dementsprechend schwingen die O(1) und Si-Atome bevorzugt senkrecht zu dieser Bindungsrichtung.

Die Elektronenspektren von Olivineinkristallen wurden in erster Näherung unter Vernachlässigung der Lagesymmetrien der Kationen Me^{2+} mit einem kubischen Kristallfeld interpretiert. Dadurch ließen sich Kristallfeldstabilisierungsenergien (U_{cfs}) abschätzen; sie entsprechen größenordnungsmäßig denen der Oxide. Ein Vergleich der U_{cfs} -Werte die aus den Madelungenergien (Olivine) bzw. Gitterenergien (Oxide) bestimmt wurden, mit den aus den Elektronenspektren berechneten Werten zeigt, daß die U_{cfs} -Werte aus den Elektronenspektren systematisch kleiner sind als die thermodynamischen Werte. Innerhalb einer Methode sind die U_{cfs} -Werte für Oxide und Olivine vergleichbar groß.

Tab. 7: U_{cfs} -Werte der Olivine und Oxide aus den Elektronenspektren und den Madelung-(Gitter)energien (Kcal/Mol)

U_{cfs} aus:	Elektronenspektren	Madelungenergie (Gitterenergie)
Fe_2SiO_4	11.4	18.8
FeO	----	18.0
Co_2SiO_4	17.1	29.3
CoO	19.2	29.7
Ni_2SiO_4	29.0	34.1
NiO	30.7	32.5

Die beiden Oktaederlagen im Olivingitter unterscheiden sich sowohl in der Symmetrie (C_1 bzw. C_s) wie auch in der Dimension. Durch einen Vergleich der Gitterkonstanten der Mischkristallreihe $Mg_{2-x}Fe_xSiO_4$ (an Pulverpräparaten) konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß im Bereich $x=0,0$ bis $x=0,6$ bevorzugt die kleinere C_1 -Lage durch die Fe^{2+} -Kationen besetzt wird. In ähnlicher Weise ließ sich die Mischkristallreihe $Mg_{2-x}Co_xSiO_4$ (42) deuten.

Weitere Aussagen über die Verzerrung des Olivingitters und über die gegenseitige Anpassung der Oktaederlücken würden auch für die Mischkristallreihen die Untersuchung von Einkristallen erfordern. -

Für die Auswertung der IR-Spektren wurden die SiO_4 -Bausteine isoliert betrachtet. Es wurde eine Normalkoordinatenanalyse für den SiO_4 -Tetraeder durchgeführt. Die aus einem allgemeinen Valenzkraftfeld bestimmten Valenzkraftkonstanten der Si-O Bindung zeigen eine Variation, die durch die Bindungslänge der Si-O Bindung bedingt ist.

Tab. 8: Valenzkraftkonstanten der Si-O Bindung in $mdyn/\text{\AA}$
(Parameter für γCa_2SiO_4 nach (15)).

$f_{Si-O(i)}$	Mg_2SiO_4	γCa_2SiO_4	Mn_2SiO_4	Fe_2SiO_4	Co_2SiO_4	Ni_2SiO_4
$f_{Si-O(1)}$	5.75	5.12	5.17	5.26	5.23	5.43
$f_{Si-O(2)}$	4.91	4.42	4.64	4.80	4.71	4.64
$f_{Si-O(3)}$	5.34	4.98	4.90	5.01	5.02	5.14

Zum Vergleich wurden die Valenzkraftkonstanten und Kernabstände der Si-O Bindungen mit den entsprechenden Werten tetraedrischer Anionen XO_4^{n-} ($X = P, S, Cl$) in Beziehung gesetzt, wobei sich ein linearer Zusammenhang ergab. In entsprechender Weise existiert auch eine lineare Beziehung zwischen den Valenzkraftkonstanten und dem Bindungsgrad. Danach nimmt der mittlere Doppelbindungscharakter (bezogen auf einen mittleren Si-O Abstand) in der

Reihe $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 > \text{Ni}_2\text{SiO}_4 > \text{Fe}_2\text{SiO}_4 \approx \text{Co}_2\text{SiO}_4 > \gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \approx \text{Mn}_2\text{SiO}_4$
um etwa 25 % ab.

Um zu prüfen, wie weit die Heranziehung solcher Bindungsgrößen überhaupt sinnvoll ist, wurden zum weiteren Vergleich einfache, zweiatomige Moleküle XY im Sinne der Badger Regel mit den Si-O Werten verglichen. Auch hier ergab sich eine im Rahmen der Näherung vernünftige Übereinstimmung.

Die nach der CN DO/2Näherung berechneten Bindungsordnungen der Grundzustände dieser Moleküle stehen wie die Bindungsgrade in einer linearen Beziehung zu den Valenzkraftkonstanten. Die Bindungsordnung der Si-O Bindung ($1.63 \text{ \AA}$ Bindungsabstand) wurde mit dieser Näherung zu 1.63 bestimmt.

Die Verzerrung der beiden MeO_6 -Oktaeder des Olivingitters läßt sich für das Fe_2SiO_4 -Gitter und für das Co_2SiO_4 -Gitter in eine Gitterverzerrung, die eine lineare Funktion der Kationenradien, und eine elektronische Verzerrung, die eine Funktion der Elektronenkonfiguration des Kations Me^{2+} ist, auftrennen. Bei einer solchen Aufteilung zeigt sich, daß lediglich die Abstandsverzerrung im Sinne dieser beiden Beiträge interpretiert werden kann, während die Winkelverzerrung für alle Olivinoktaeder mit zunehmender Kationengröße linear zunimmt. Die im Fe_2SiO_4 -Gitter am deutlichsten ausgeprägte Verzerrung der beiden Oktaeder MeO_6 läßt sich am einfachsten mit dem Jahn-Teller Effekt deuten. Die experimentellen Ergebnisse deuten allerdings darauf hin, daß die Einbeziehung von Kovalenzeffekten zu einer verfeinerten Deutung der Bindung in den MeO_6 -Oktaedern führen könnte.

A. Einführung

I. Problemstellung

Siliciumdioxid in freier Form bzw. in Silicaten gebunden ist die in der Erdrinde am häufigsten vorkommende chemische Verbindung (ca. 75 Gew. %).

Über den allgemeinen Bindungscharakter der Si-O-Bindung liegen bisher nur relativ wenige, experimentell gesicherte Ergebnisse vor. Man kann zwischen Si-O-Me (Metalloxanbindung) und Si-O-Si (Siloxanbindung) unterscheiden.

Unsere Erkenntnisse über die Siloxanbindung stammen in erster Linie aus der Chemie der Silicone (1). Das Verhalten des Metalloxansauerstoffs in den Silicaten ist erst in den allerletzten Jahren näher untersucht worden (2).

Die meisten Vorstellungen wurden daher durch Extrapolation aus der Siliconchemie entwickelt.

Dementsprechend basieren die meisten Verfahren zur Gewinnung und Anwendung der Silicate auf empirischen, im Lauf der Zeit entwickelten Verfahren. Man kann deshalb von einem Nachholbedarf im Bereich der Theorie der Si-O-Bindung sprechen.

Die vielfach noch übliche, rein ionogene Betrachtungsweise von Silicaten ist sicher eine zu grobe Näherung. Die Betrachtung als rein kovalente Bindung mit einem konstanten Bindungsgrad von 1.5 ist aber sicher ebenfalls unzulässig. Aus den wenigen Daten aus Präzisionsbestimmungen der Kristallstrukturen vergleichbarer Silicate kann man einen deutlichen induktiven Effekt der Metallatome auf die Si-O-Bindung erkennen (2, 3, 4). Stark elektropositive Metallatome führen zu einer Verkürzung der Si-O-Bindungslänge zum Metalloxansauerstoff und zu einer Verlängerung der Si-O-Bindung zum Siloxansauerstoff. Dementsprechend ändert sich der Bindungsgrad. Systematische Untersuchungen zu diesem Problem fehlen noch. Außerdem fehlt die vergleichende Betrachtung verschiedener moderner Untersuchungsmethoden an den gleichen Silicatreihen. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, solche vergleichenden Untersuchungen zu beginnen. Als Silicatsystem wur-

den die einfachsten Orthosilicate Me_2SiO_4 mit Olivinstruktur ausgewählt.

Dabei sollten

- a. Die Bindungslängen und Bindungswinkel möglichst genau aus der Verfeinerung der Kristallstrukturen bestimmt
- b. Die Madelungsenergien der Gitter
- c. Die Kraftkonstanten der SiO_4 -Tetraeder in Abhängigkeit vom Kation Me^{2+} aus den IR-Spektren berechnet werden.

Die so ermittelten Kraftkonstanten können mit Größen aus MO-Rechnungen verglichen werden.

Weitere Informationen können aus den Elektronenspektren den ESR-Spektren und den Mößbauerspektren geeignet dotierter Präparate gewonnen werden.

Die beiden zuletzt genannten Methoden waren zeitlich im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchzuführen.

II. Der Modellcharakter der Untersuchung

Grundlage für die Untersuchung der Bindung sollte die Röntgenstrukturanalyse sein, die die Schwerpunktslagen der Atome wiedergibt. Es wäre zwar prinzipiell auch möglich, die Elektronendichteverteilung im Kristall auf diese Weise zu bestimmen, doch stehen dem noch erhebliche experimentelle Schwierigkeiten im Wege wie die Berücksichtigung von Extinktionseffekten.

In der Chemie ist man gewohnt, mit Modellen zu operieren die aus der Realität (in empirischen Beobachtungen erfaßbar) abstrahiert wurden. Dabei führen häufig unterschiedliche Untersuchungsmethoden zu verschiedenen Modellen. Oft ist die Wahl eines bestimmten Modelles lediglich durch eine einfachere Möglichkeit zur rechnerischen Behandlung des Beobachtungsmaterials bedingt. In solchen Fällen erscheint es zweckmäßig, die Überlegungen mit verschiedenen Modellbetrachtungen durchzuführen. Dies gilt auch für die Silicate.

Beispielsweise wäre die Länge der Si-O-Bindung (Mittelwert vieler Silicate = $1.61 \text{ \AA}$) ebenso gut mit einfachsten Ionenmodellen (Summe der Goldschmidt-

Ionenradien von Si^{4+} und $\text{O}^{2-} = 1.71 \text{ \AA}$ multipliziert mit einem Korrekturfaktor von 0.94 um die tetraederische Koordination zu berücksichtigen = $1.61 \text{ \AA}$) wie mit einer kovalenten Bindung bei einem Bindungsgrad > 1 zu deuten.

III. Das Olivingitter

Die Olivinstruktur wurde schon frühzeitig röntgenographisch untersucht (5). In der rhombisch verzerrten, "hexagonal" dichtesten Sauerstoffpackung lassen sich SiO_4 -Tetraeder erkennen die über Oktaeder mit Me^{2+} als Zentralatom verknüpft sind. Als Kation Me^{2+} kommen in Frage: Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.

Die Struktur ist unabhängig von der Kationenzusammensetzung, isomorph und die einzelnen Vertreter bilden zum überwiegenden Teil lückenlose Mischkristallreihen. Abb. 1 zeigt eine idealisierte Darstellung des Olivingitters.

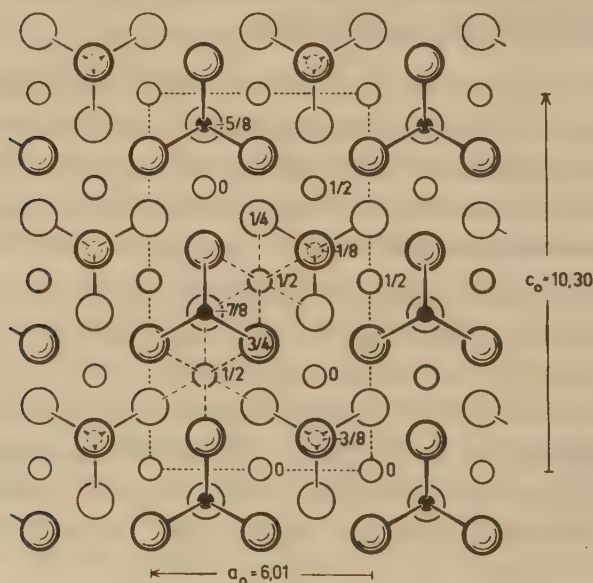


Abb. 1: Elementarzelle der Olivine. Schwarze Kreise = Si, große Kreise = O, mittlere Kreise = Metallatome. Aufstellung der Elementarzelle: Pmcn

Die Trivialnamen der verschiedenen Olivine beziehen sich nicht auf definierte Zusammensetzungen; sie deuten eine grobe Klassifikation nach Art und Verhältnisse der Me-Kationen an. Einige dieser Trivialnamen sind in Tab. 9 angeführt.

Tab. 9: Trivialnamen einiger natürlicher Olivine

Trivialname	Zusammensetzung
Forsterit	Mg_2SiO_4 überwiegend Mg^{2+}
Olivin	$(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{SiO}_4$
Hortonolith	$(\text{Fe}, \text{Mg}) \text{SiO}_4$
Fayalith	Fe_2SiO_4 überwiegend Fe^{2+}
Tephroit	Mn_2SiO_4 überwiegend Mn^{2+}
Eisenknebelit	$(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$

Außer den zweiwertigen Kationen können in geringen Mengen auch Kationen mit anderer Ladung in das Gitter eingebaut werden. Tab. 10 zeigt einige typische Olivinanalysen. Da die meisten natürlichen Olivine in Gemengen vorkommen, ist die Analyse mit einer relativ großen Fehlergrenze behaftet. Solche uneinheitlichen Olivine waren für die geplanten Untersuchungen ungeeignet. Dazu kommt noch, daß Olivine mit $\text{Me} = \text{Cr}^{2+}$, Co^{2+} und Ni^{2+} in der Natur überhaupt nicht vorkommen. Es war deshalb wichtig, für die verschiedenen Olivine geeignete Einkristallsyntheseverfahren zu entwickeln, die zu sauberen Einkristallen führen.

Tab. 10: Analysen natürlicher Olivine

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
SiO ₂	41.07	39.87	34.04	30.56	30.15	25.59
TiO ₂	0.05	0.03	0.43	0.72	0.20	0.61
Al ₂ O ₃	0.56	0.00	0.91	0.09	0.07	6.53
Fe ₂ O ₃	0.85	0.86	1.46	0.10	0.43	31.44
FeO	3.78	13.20	40.37	60.81	65.02	4.64
MnO	0.23	0.22	0.68	3.43	1.01	—
MgO	54.06	45.38	20.32	3.47	1.05	15.83
CaO	0.00	0.25	0.81	1.19	2.18	1.30
Na ₂ O	—	0.04	—	—	—	0.31
K ₂ O	—	0.01	—	—	—	0.28
H ₂ O ⁺	0.05	0.33	0.09	—	—	9.09
H ₂ O ⁻	0.00	0.10	—	—	—	3.74
Total	100.45	100.30	99.11	100.31	100.11	99.36
α	—	1.6626	1.742	1.809	1.827	—
β	—	—	—	1.842	1.869	1.816
γ	—	1.6990	—	1.862	1.879	—
2V _γ	—	90°	103°	128°	132°	—
NUMBERS OF IONS ON THE BASIS OF 4 OXYGENS						
Si	0.979	0.997	0.990	0.996	1.002	—
Al	0.016	—	0.032	0.004	0.003	—
Ti	0.001	0.001	0.009	0.018	0.005	—
Fe ²⁺	0.012	0.016	0.032	0.004	0.011	—
Mg	1.920	1.692	0.881	0.169	0.052	—
Fe ³⁺	0.075	0.276	0.983	1.659	1.806	—
Mn	0.005	0.005	0.017	0.094	0.026	—
Ca	—	0.007	0.025	0.039	0.078	—
[Y] ^a	2.03	2.00†	1.98	1.98	1.99	—
Atomic ratios						
Mg	96.2	86.0	47.3	8.8	2.8	—
Fe ²⁺	3.8	14.0	52.7	91.2	97.2	—

1. Forsterite, metamorphosed limestone, Finland (Sahama, Th. G., 1953, *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, 3. *Geol. Geogr.*, No. 31, p. 1).
2. Chrysolite, allivalite, Rhum (Brown, G. M., 1956, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, Ser. B., vol. 240, p. 1. Includes P₂O₅ 0.01, Cr₂O₃ trace).
3. Hortonolite, olivine gabbro, Muck (Tilley, C. E., 1952, *Amer. Journ. Sci.*, Bowen vol., p. 529).
4. Fayalite, porphyritic obsidian, Pantelleria (Carmichael, I. S. E., 1962, *Min. Mag.*, vol. 33, p. 86).
5. Fayalite, fayalite ferrogabbro, East Greenland (Deer, W. A. & Wager, L. R., 1939, *Amer. Min.*, vol. 24, p. 18).
6. Iddingsite, trachybasalt, Gough Island (Gay, P. & Le Maitre, R. W., 1961, *Amer. Min.*, vol. 46, p. 92).

† Includes Na 0.007, K 0.002.

B. Experimentelle Methode, Durchführung und Auswertung

I. Synthesen der Olivine

1. Bindungsbedingungen

Olivine lassen sich am einfachsten entsprechend der Reaktionsgleichung



bei Temperaturen oberhalb 1000 °C durch eine Feststoffreaktion darstellen. Unter diesen Bedingungen können MgO und MnO zu den Metasilicaten (MeSiO_3) abreagieren.

Jander (6) untersuchte die Reaktion von feinverteiltem MgO mit gefälltem SiO_2 bei 1170 °C und fand, daß die Metasilicatbildung zu vernachlässigen ist wenn die genaue Stöchiometrie eingehalten wird.

Die nächste Abbildung zeigt, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Metasilicates wesentlich kleiner als die des Orthosilicates ist.

Molverhältnis 2:1. Temperatur 1170°

Zeit in Stunden	Analyse in Prozenten			
	MgO	SiO_2	Mg_2SiO_4	MgSiO_3
0	57,1	42,9	0,0	0,0
5	33,0	24,6	42,2	0,4
21	21,0	15,4	63,0	1,0
65	3,7	2,9	91,5	1,6
94	0,9	0,6	96,3	1,9

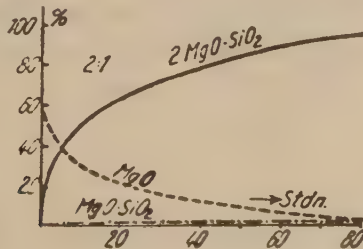


Abb. 2: Bildungsgeschwindigkeit von MgSiO_3 und Mg_2SiO_4 nach (6).

Dies gilt auch für die Reaktion von MnO mit SiO_2 .

Bei Einhaltung der Stöchiometrie, einer Temperatur von 1050°C und Sinterzeiten von 96 Stunden wurde nur Mn_2SiO_4 erhalten.

2. Kontrolle der Reaktion

Die entsprechend Gl. 1. ablaufende Reaktion wurde röntgenographisch durch Pulveraufnahmen und durch IR-Spektren verfolgt. Röntgenographisch wurde dabei die neu entstehende Olivinphase und das Verschwinden des Oxides MeO beobachtet.

Der Reaktionsgrad ließ sich auch IR-spektroskopisch verfolgen. Der Peak bei ca. 1100 cm^{-1} zeigt noch nicht abreagiertes SiO_2 an. Die Reaktion wurde als vollständig angesehen, wenn dieser Peak verschwunden war. Die Abb. 3 zeigt ein Fe_2SiO_4 -Präparat nach 96 Stunden Sinterzeit (untere Kurve) mit noch unumgesetztem SiO_2 und ein durchreagiertes Präparat (obere Kurve). Das Verschwinden des SiO_2 Peaks ist deutlich zu sehen.

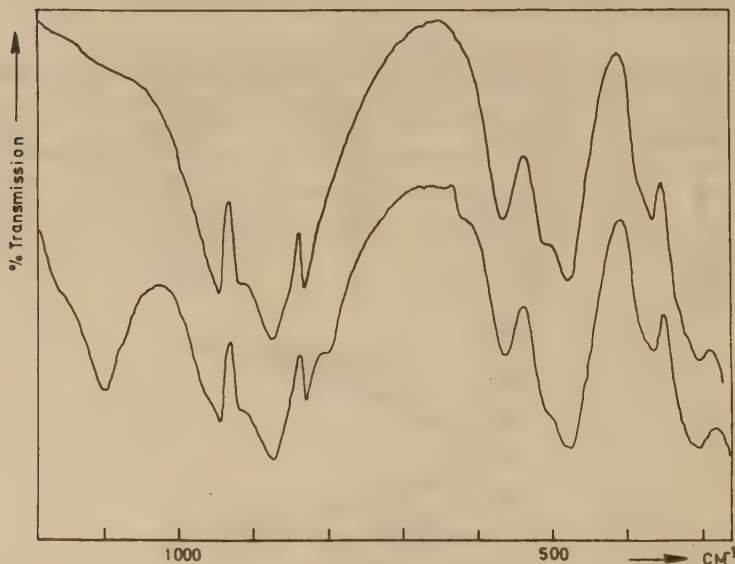


Abb. 3: Fe_2SiO_4 Präparate mit unterschiedlichem Reaktionsgrad
untere Kurve: nach 96 stündiger Reaktion bei 1050°C .
obere Kurve: reines Präparat

3. Darstellung der Pulverpräparate

Die Ausgangsgemische MeO/SiO_2 bzw. $\text{Fe/Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (siehe unten) wurden mit einer 50 Tonnen-Pressen zu Stangen (Durchmesser: 5 - 10 mm, Länge: ca. 50 mm) gepreßt, um einen intensiven Kontakt zwischen den MeO - und SiO_2 -Partikelchen herzustellen. Dann wurden die Stangen bei der Reaktionstemperatur gesintert und nach dem Abkühlen in einer Kugelmühle fein zermahlen, gepreßt und wieder gesintert. Der Vorgang wurde zwei- bis dreimal wiederholt. Dies erwies sich als zweckmäßig, da die Reaktion nach ca. 48 Stunden scheinbar nicht mehr weiterging. Der Effekt dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der Reaktionstemperatur (zumeist 1050°C), die Oberflächendiffusion den wesentlichen Beitrag zum Reaktionsablauf liefert und der Anteil der Volumendiffusion noch vernachlässigbar ist. Porenbildung durch Volumenverminderung kann für die Reaktion durch einen Vergleich der Molvolumina als unwahrscheinlich abgetan werden, da die Molvolumina der sich bildenden Silicate sich praktisch additiv aus denen der Oxide zusammensetzen.

In den ersten Stadien der Sinterreaktion läuft daher praktisch nur eine Oberflächendiffusion ab, die sich mit einer Kornvergrößerung und mit der dicker werdenden Silicateschicht verlangsamt.

Da die Volumendiffusion eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie als die Oberflächendiffusion hat, kam die Reaktion scheinbar zum Stillstand.

Beim Vermahlen wurden neu reaktionsfähige Oberflächen geschaffen an denen eine Oberflächendiffusion einsetzen konnte. Durch das Verpressen wurden sie wieder in direkten Kontakt gebracht. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Reaktionsdaten zusammengestellt. Soweit unter Stickstoff oder im Hochvakuum gearbeitet wurde, wurden Reaktionsgefäße entsprechend Abb. 4 verwendet.

Tab. 11: Darstellungsbedingungen der Olivine

Olivin	Gemisch	T (°C)	t (Stunden)	
Mg_2SiO_4	MgO/SiO_2	1050	48 (3 x)	Luft
Mg_2SiO_4	MgO/SiO_2	1500	48 (2 x)	Luft
7 Ca_2SiO_4	CaO/SiO_2	1050	48 (2 x)	Luft
Mn_2SiO_4	MnO/SiO_2	1050	48 (2 x)	Hochvakuum (HV)
Fe_2SiO_4	$\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	1050	48 (3 x)	Stickstoff oder HV
Co_2SiO_4	CoO/SiO_2	1050	48 (3 x)	Stickstoff
Ni_2SiO_4	NiO/SiO_2	1050	48 (3 x)	Stickstoff

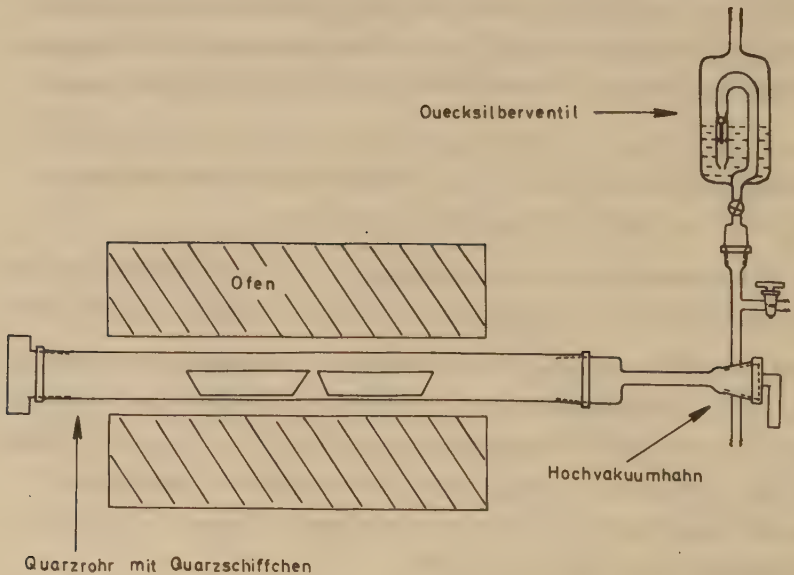


Abb. 4: Reaktionsgefäß zur Olivinsynthese

Entsprechend dem großen Einfluß der Oberflächendiffusion spielen die Ausgangskomponenten für die Reaktivität eine wesentliche Rolle. Deshalb geht man am besten von möglichst homogenen großflächigen MeO/SiO_2 Mischungen aus. Am günstigsten erwies es sich, die Lösungen der entsprechenden Nitrates in eine Aerosil-Dispersion (Oberfläche ca. 120 m^2) bei etwa 80°C einzutropfen, unter Rühren einzudampfen und die Nitrates bei 800°C zu den Oxiden zu zersetzen. Lediglich beim Mn_2SiO_4 und Fe_2SiO_4 mußte das Verfahren abgewandelt werden, da es auf diesem Wege nicht möglich war, eine genaue Stöchiometrie der Oxide zu erhalten.

Beim Glühen von $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ Präparaten an Luft entstanden $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ Präparate (Glühtemperatur ca. 500°C). Die 4stündige Reduktion dieser Präparate bei 800°C mit Wasserstoff und anschließender Feststoffreaktion unter Stickstoff (über $\text{Mn}(\text{OH})_2$ von O_2 befreit) führte trotz mehrmaligem Sintern bei 1050°C nicht zu sauberen Olivinpräparaten. Vielmehr verschwand der SiO_2 -Peak bei 1100 cm^{-1} nie vollständig. Im IR-Spektrum tauchten schon nach 4stündiger Reduktion die Peaks eines isolierten SiO_4 -Tetraeders auf. Wahrscheinlich reagierte Mn^{2+} , das bei der Reduktion gebildet wurde, sofort mit SiO_2 zu einem Silicat ab, das auch Mn^{3+} enthält. Der Vorgang wurde nicht näher untersucht. Man kann aber vermuten, daß sich Braunit ($\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_8\text{SiO}_4$) bildete. Bei der Stöchiometrie eines solchen Reaktionsproduktes reagiert ein Teil des eingesetzten SiO_2 nicht ab.

Die Reaktionsprodukte hatten graue bis braune Färbungen. Im Gegensatz dazu ist MnO grün und Mn_2SiO_4 fast weiß. Wesentlich besser ließen sich MnO/SiO_2 Gemische aus $\text{MnCO}_3/\text{SiO}_2$ Gemischen Herstellen, aus denen im Hochvakuum im Quarzgefäß (Abb. 4.) das CO_2 ausgetrieben wurde. Beim Glühen von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ Gemischen an Luft bei 800°C erhält man $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Gemische. Durch Vermischen mit stöchiometrischen Mengen an Fe-Pulver konnten die Ausgangspräparate zur Fe_2SiO_4 Darstellung hergestellt werden. Hier spielte der Feinheitsgrad der Pulver keine so große Rolle da die Sintertemperatur

(1050 °C) nicht sehr weit unterhalb des Schmelzpunktes von Fe_2SiO_4 (1205 °C) lag was zu einer intensiven Volumendiffusion führte.

Die Reduktion der $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Präparate zu FeO/SiO_2 Präparaten erwies sich als zu aufwendig, da sie ein oftmaliges Vermischen der Präparate voraussetzte. Außerdem kann wie beim Mn_2SiO_4 ein Silicat entstehen, das neben Fe^{2+} auch Fe^{3+} enthält (z. B. $3 \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$).

4. Synthesen von Einkristallen

Die in der Natur vorkommenden Olivin-Einkristalle sind entweder bei der magmatischen Differentiation (Schmelzfluß) oder hydrothermal gebildet worden. In der Literatur finden sich eine Reihe von Verfahren bei denen sich Orthosilicate bilden und die den beiden von der Natur beschrittenen Wegen entsprechen. In Anlehnung an diese Verfahren konnten auch Olivin-Einkristalle gezüchtet werden.

Die Kristallzüchtung aus den Schmelzen der Olivine oder nach tiegelfreien Verfahren wurde wegen des apparativen Aufwandes nicht versucht.

Kristalle die nach einem der folgenden Verfahren dargestellt worden waren, wurden nach drei Kriterien untersucht:

a. Farbe	Mg_2SiO_4	glasklar
	Mn_2SiO_4	farblos bis schwach grau
	Fe_2SiO_4	weingelb
	Co_2SiO_4	rubinrot
	Ni_2SiO_4	grasgrün

b. Pulveraufnahmen

Kristalle die nach der Farbe möglicherweise Olivine sein konnten, wurden über Pulverdiagramme mit den Pulverdiagrammen von Olivinen verglichen.

c. Einkristallaufnahmen

Ausgelesene, gut ausgebildete Kristalle die sich als Olivine erwiesen hatten, wurden durch Weissenberg- oder Precessionaufnahmen als Einkristalle charakterisiert.

4. 1. Darstellung von Einkristallen aus dem Schmelzfluß

Züchtet man Einkristalle aus dem Schmelzfluß, sollten möglichst viele der folgenden Bedingungen erfüllt sein.

- a. Lösungsmittel und Gelöstes müssen im Schmelzfluß vollständig mischbar sein.
- b. Am geeignetsten erscheint ein Lösungsmittel, das mit dem Gelösten ein Eutektikum mit hohem Gehalt an Lsgm. bildet.
- c. Um eine Beeinflussung durch Fremdstoffe zu vermeiden sollten Lsgm. bevorzugt werden die mit der zu züchtenden Verbindung gemeinsame Bestandteile haben. Wenn hierfür keine Möglichkeit besteht, sollten sich die Radien der Ionen des Lsgm. und des Gelösten möglichst unterscheiden, damit kein isomorpher Einbau möglich ist.
- d. Eine günstige Wirkung auf das Kristallwachstum versprechen schmelzflüssige Lsgm. die eine geringe Viskosität besitzen (z. B. Alkalichloride).
- e. Der Dampfdruck des Lsgm. sollte möglichst gering sein, um Lösungsverluste zu vermeiden.
- f. Der Schmelzpunkt des Lsgm. sollte möglichst niedrig liegen, damit der apparative Aufwand nicht zu groß wird.

Am günstigsten erschienen Schmelzen der Fluoride oder Chloride, die mit den zugemischten Olivinkomponenten MeO und SiO_2 gleiche Me^{2+} Kationen haben.

Die Bildung von Mg_2SiO_4 neben MgSiO_3 aus einer MgCl_2 -Schmelze der

MgO und SiO₂ zugemischt worden war, war schon 1865 bekannt (7).

Wie die Werte in der Tab. 12 zeigen, haben viele der in Frage kommenden Fluoride und Chloride relativ hohe Schmelzpunkte oder sie zersetzen sich leicht. Daher wurde nach anderen Schmelzen gesucht, die möglichst viele der obigen Bedingungen erfüllen.

Tab. 12: Schmelzpunkte einiger Chloride und Fluoride

Halogenid	Smp. (°C)
MgCl ₂	708
CoCl ₂	724 (HCl-Gas)
NiCl ₂	1001 (sublimiert bei 973 °C)
MgF ₂	1266
CoF ₂	1200
NiF ₂	1000 (sublimiert)

Saures Lithiummolybdat als Schmelzfluß

In den zwanziger Jahren war saures Lithiummolybdat (Li₂O · 2MoO₃) zur Smaragdsynthese (Be₃Al₂Si₆O₁₈) verwendet worden (8). Auch die Orthosilicate Zn₂SiO₄ und Be₂SiO₄ konnten nach diesem Verfahren dargestellt werden. Da Zn₂SiO₄ strukturelle Ähnlichkeiten mit den Olivinen aufweist (9), erschien eine analoge Synthese für Olivineinkristalle naheliegend.

Die Reaktionsanordnung war denkbar einfach. Auf den Boden eines Platintiegels kam eine Schicht ZnO, darauf eine Schicht Li₂O · 2MoO₃ und schließlich eine Quarzplatte. Bei Temperaturen um 800 °C gelangte das ZnO durch Strömung und Diffusion zum Quarz und reagierte dort ab. Durch die räumliche Trennung der Komponenten (Quarz schwimmt auf der Schmelze) konnten so Einkristalle entstehen.

Entsprechend dieser Reaktionsanordnung wurde versucht Co_2SiO_4 und Ni_2SiO_4 darzustellen. Der Boden des Platintiegels wurde mit Co_3O_4 bzw. NiO bedeckt. Auf die Schicht Molybdat wurde ein Stück Quarzrohr gelegt. Bei Temperaturen zwischen 700 und 900 °C bildeten sich allerdings keine Olivinkristalle.

Oft ist es zur Synthese bestimmter Kristalle günstig den Schmelzflüssen Mineralisatoren zuzusetzen. So erhielten Noda et al. (10) bei der Glimmersynthese mit Schmelzen der Zusammensetzung $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Quarz}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{SiF}_6$ oder anderen Fluoriden als Mineralisatoren Mg_2SiO_4 -Einkristalle als Nebenprodukte.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde daher der Molybdat-schmelze ein Gemisch aus NaF/KF (60/40 Mol %) oder reines NaF zugesetzt.

System $\text{NiO}/\text{Quarz}/\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3/\text{Fluorid}$

Aus einer Reihe von Ansätzen bei Temperaturen zwischen 700 und 900 °C ergab sich, daß Ni_2SiO_4 -Einkristalle auf dem Quarz wuchsen. Das günstigste Reaktionsgemisch, bei dem die Kristalle am besten ausgebildet waren, hatte die Zusammensetzung:

18 Gew. % NiO	Volumen des Platintiegels: 25 ml
70 Gew. % Molybdat	Dimension des Quarzrohres:
12 Gew. % Fluorid	Durchmesser: 11 mm
	Länge: ca. 20 mm

Dabei entstanden säulenförmige Kristalle in Größen von 1 - 2 mm Länge und 0,2 - 0,3 mm Durchmesser, die in Büscheln aus dem Quarz herauswuchsen.

System $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Quarz}/\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3/\text{Fluorid}$

Bei Temperaturen oberhalb von 800 °C liegen Co_3O_4 und CoO miteinander im Gleichgewicht vor. Es wurde deshalb auf eine Schutzgasatmo-

sphäre verzichtet. Wie beim Ni_2SiO_4 -Ansatz bildeten sich innerhalb von 3 Tagen bei 800°C Co_2SiO_4 -Einkristalle. Ein typischer Ansatz entsprach in der gewichtsmäßigen Zusammensetzung dem des Ni_2SiO_4 -Ansatzes.

Die Kristalle bildeten 2 - 3 mm große Säulen, oder Platten, aber auch schön ausgebildete Polyeder. Die größeren Kristalle wiesen meistens Ätzgruben auf.

System $\text{MnO/Quarz/Ni}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3/\text{Fluorid}$

MnO wurde aus MnO_2 durch eine vierstündige Reduktion mit H_2 bei 800°C dargestellt. Zur Einkristallzüchtung wurde die Reaktionsanordnung modifiziert. Der Platintiegel befand sich in einem Phytagoras-Rohr und war nach oben durch einen Korundtiegel abgedeckt. In diesen Tiegel führte ein Quarzrohr, durch das ständig ein schwacher N_2 -Strom floß. Das Phytagorasrohr war nach außen durch einen Gummistopfen, durch den das Quarzrohr führte, verschlossen. Bei 800°C bildeten sich schwarze Einkristalle, die über Pulveraufnahmen als Olivine charakterisiert werden konnten. Die schwarze Farbe der Einkristalle rührte wahrscheinlich von Mn^{4+} Verunreinigungen her. Diese könnten dadurch entstanden sein, daß Sauerstoffspuren des nachgereinigten Stickstoffs die Mn^{2+} -Kationen oxidierten.

System $\text{MgO/Quarz/Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3/\text{Fluorid}$

In diesem System bildeten sich keine Mg_2SiO_4 -Einkristalle. Möglicherweise löst sich MgO schlechter als andere Oxide in der Molybdat-schmelze.

Die Synthese von Fe_2SiO_4 wurde nach dieser Methode nicht versucht, da es schwierig ist, saubere FeO -Präparate darzustellen. Ein Reaktionsgemisch, das neben einem anderen Eisenoxid noch Fe -Pulver zur

Reduktion enthielt, wurde nicht eingesetzt, da eine Reaktion mit dem Platintiegel befürchtet wurde.

Lithiumchlorid als Schmelzfluß

Ein weiteres einfaches Verfahren zur Einkristallsynthese ist das Abkühlenlassen einer schmelzflüssigen Lösung. Mit dieser Methode gelang es, die Olivine Mg_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 , Co_2SiO_4 und Ni_2SiO_4 darzustellen. Als geeignetes Schmelzmittel erwies sich das LiCl.

Das Ausgangsgemisch bestand aus dem Oxid, amorphem SiO_2 und LiCl. Es wurde in einem Platintiegel bei $850^\circ C$ klar geschmolzen, dann wurde die Temperatur des Simon-Müller Ofens zunächst rasch auf $800^\circ C$ und dann langsam mit etwa $5^\circ C/$ Stunde auf $600^\circ C$, dem Erstarrungspunkt von LiCl gesenkt.

Der Ofen wurde dann ausgeschaltet. Die LiCl-Matrix konnte nach dem Abkühlen mit heißem Wasser herausgelöst und die Olivinkristalle isoliert werden.

System $NiO/SiO_2/LiCl$

Eine Reihe von Ansätzen mit verschiedenen Gewichtsanteilen an NiO und SiO_2 zeigte einen deutlichen Konzentrationseinfluß auf die Größe der Ni_2SiO_4 -Kristalle. Je größer die Oxidmenge war, desto kleiner wurden die Kristalle. Die größten, quaderförmigen Kristalle (ca. $1.0 \times 0.5 \times 0.5$ mm Kantenlänge) entstanden in einem Ansatz von 2 Molprozent $2NiO/SiO_2$ und 98 Molprozent LiCl.

System $Co_3O_4/SiO_2/LiCl$

In diesem System entstanden zwar auch Co_2SiO_4 -Einkristalle, jedoch waren sie klein, unregelmäßig und verwachsen.

Da über Hydrothermalsynthesen schönere Kristalle dargestellt werden konnten, wurden die Versuche nicht fortgeführt.

System $\text{MgO/SiO}_2/\text{LiCl}$

In diesem System entstanden Mg_2SiO_4 -Einkristalle in Größen bis zu 0,5 mm. Ein Konzentrationseinfluß der Oxide auf die Kristallgröße konnte nicht festgestellt werden. Die Kristalle waren etwas länger als dick.

System $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2/\text{LiCl/H}_2$

Als Schutzgas und zur Reduktion von MnO_2 wurde H_2 verwendet. Die Reaktionsanordnung entsprach der für das System $\text{MnO/Quarz/Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3/\text{Fluorid}$ beschriebenen. Es entstanden rötlichbraune und schwarze Einkristalle, die nicht identifiziert werden konnten. Erst als der Wasserstoff noch über einer Waschflasche mit Mn(OH)_2 von Sauerstoffspuren befreit und über P_2O_5 getrocknet wurde, fanden sich farblose bis schwach grau gefärbte Mn_2SiO_4 -Kristalle im Schmelzkuchen. Die mittlere Größe der Kristalle betrug etwa 0,6 mm.

Die Darstellung von Fe_2SiO_4 wurde nicht versucht.

4.2. Hydrothermalsynthesen von Olivin-Einkristallen

Ingerson und Tuttle (11) war die Bildung von Fe_2SiO_4 -Kristallen bei der Hydrothermalsynthese von Zn_2SiO_4 in nichtausgekleideten Stahlautoklaven aufgefallen. Eisen aus der Autoklavenwandung hatte sich unter den Reaktionsbedingungen zu Fe^{2+} oxidiert und dann mit SiO_2 , das als Reaktionskomponente vorlag, abreagiert. Zur Olivinsynthese wurde die Reaktionsanordnung übernommen. Zwei Silbertiegel waren auf einem Ag-Gestell im Abstand von etwa 30 mm übereinander in

einem 50 ml Stahlautoklaven (Firma Hofer) angebracht. In den einen Tiegel (A) kam eine Tablette aus amorphem SiO_2 in den anderen (B) die zweite Ausgangsphase (MeCl_2 oder Metallpulver). Als Druckmedium diente ein definiertes Volumen an Wasser. Vor Reaktionsbeginn wurde der abgedichtete Autoklav über ein Ventil mit N_2 gespült, um O_2 weitgehend zu beseitigen.

Die Korrosionsfestigkeit des Autoklaven wurde in einem Vorversuch getestet. Tiegel B blieb leer. Statt Wasser wurde verdünnte Salzsäure als Druckmedium verwendet. Nach zwei Tagen Reaktionsdauer bei $400^\circ/400 \text{ atü}$ konnte im Autoklavenraum kein Fe_2SiO_4 nachgewiesen werden. Der Autoklavenstahl erwies sich damit als wesentlich korrosionsfester als der von Ingerson und Tuttle verwendete. Die Reaktionsanordnung ist nochmals in Abb. 5 dargestellt.

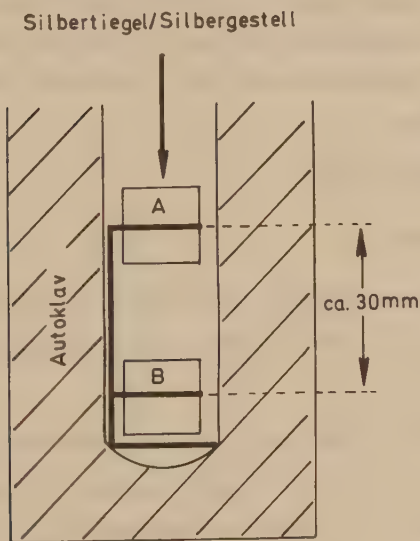


Abb. 5: Reaktionsanordnung zur Hydrothermalsynthese

System Fe/SiO₂/H₂O

Tiegel A enthielt wieder eine SiO₂ Tablette, Tiegel B aber Eisenpulver. Bei 435 Atü/400 °C und 48^h Reaktionsdauer bildete sich mit reinem Wasser als Druckmedium eine dünne Fe₂SiO₄-Schicht zwischen den Tiegeln aus. Die Kristallgröße lag unter 0,1 mm.

System Fe/SiO₂/H₂O/HCl

Durch die Zugabe von zwei Tropfen c.HCl als Mineralisator erhöhte sich die Kristallgröße auf 0,5 - 1 mm. Bei Drücken zwischen 200 und 400 Atü und Temperaturen um 450 °C bildete sich innerhalb von 48^h eine mehrere Millimeter dicke Fe₂SiO₄-Schicht zwischen den Tiegeln aus. Die Schicht ließ sich leicht von der Wand schälen und war mechanisch in Einkristalle separierbar. Diese Hydrothermalsynthese entspricht einem Transportprozeß bei dem sich aus den Ausgangsphasen die gasförmigen Reaktionsprodukte FeCl₂ und Si(OH)₄ entsprechend den Reaktionsgleichungen:



bilden. Die Existenz von Si(OH)₄ ist allerdings nicht sicher nachgewiesen (12). Auch eine andere Verbindung könnte den Si-Transport übernehmen.

Die Reaktionsprodukte reagieren an der Autoklavenwand zu Fe₂SiO₄ ab. Entsprechend Gl. 2. kann man Tiegel B mit FeCl₂ füllen und erhält mit reinem Wasser als Druckmedium ebenfalls Fe₂SiO₄-Kristalle die allerdings trübe sind, was auf eine zu hohe Wachstumsgeschwindigkeit hinweist. Offenbar kann man die Konzentration von FeCl₂ in der Gasphase durch die zugefügte Säuremenge begrenzen, was günstige Auswirkungen auf die Wachstumsbedingungen der Einkristalle hat. Systeme

matische Untersuchungen in diese Richtung wurden nicht unternommen.

System Mn/SiO₂/H₂O/HCl

Bei 450 Grad/350 Atü hatte sich im Tiegel B das Mn-Pulver zu farblosen Mn₂SiO₄-Kristallen umgesetzt. Die Kristalle waren bei 40facher Vergrößerung deutlich zu erkennen, jedoch für eine röntgenographische Einkristalluntersuchung zu klein.

System Co/SiO₂/H₂O/HCl

Bei 200 Atü/420 °C bildeten sich rubinrote Co₂SiO₄-Kristalle. Die durchschnittliche Kristallgröße betrug 0.5 mm.

II. Röntgenographische Untersuchungen

1. Auswahl des Kristallmaterials

Zur röntgenographischen Strukturverfeinerung wurden Kristalle aus LiCl-Ansätzen (Mg_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 und Ni_2SiO_4) sowie aus hydrothermalen Ansätzen (Fe_2SiO_4 , Co_2SiO_4) verwendet. Gegen die Untersuchung von Kristallen aus den Molybdatschmelzen sprachen zwei Argumente:

- a. Die Ni_2SiO_4 -Kristalle wuchsen büschlig. Längliche Kristalle werfen aber bei der Absorptionskorrektur von Intensitäts-Meßdaten Probleme auf. Am optimalsten wäre die Kugelgestalt, weil in ihr der Röntgenstrahl unabhängig von der Beugungsrichtung immer den gleichen Weg zurückzulegen hat.
- b. Es läßt sich nicht ausschließen, daß F^- Ionen des bei der Molybdatschmelze verwendeten Mineralisators in das Olivingitter eingebaut wurden. Die Goldschmidt-Radien von F^- (1.33 Å) und O^{2-} (1.32 Å) sind so ähnlich, daß die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen ist.

Für den Einbau von F^- konnte allerdings kein Beweis gefunden werden. IR-Spektren der nach beiden Verfahren dargestellten Kristalle sind identisch. Die nach einem Least-Square Verfahren (s. u.) verfeinerten Gitterkonstanten (Tab. 13.) unterscheiden sich ebenfalls nicht signifikant. Störungen des Gitters, die sich in Zusatzreflexen bemerkbar machen könnten, traten nicht auf.

Tab. 13: Achsen von nach verschiedenen Methoden dargestelltem Ni_2SiO_4 .

Standardabweichungen in Klammern. Aufstellung der Elementarzelle: Pmnb

Kristall	Darstellung	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Aufnahmeverfahren
Ni_2SiO_4	LiCl-Schmelze	5.916(3)	10.122(5)	4.730(3)	Guinier $\text{CuK}_{\alpha 1}$
Ni_2SiO_4	Molybd. Schm.	5.914(4)	10.119(8)	4.727(4)	Straum. CuK_{α}
Ni_2SiO_4	Pulver	5.915(3)	10.121(5)	4.727(3)	Guinier $\text{CuK}_{\alpha 1}$

2. Verfeinerung der Gitterkonstanten

Zur Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten wurden Einkristalle, die nach demselben Verfahren wie die später untersuchten Einkristalle dargestellt worden waren, zu Pulvern zermahlen und Guinieraufnahmen (nach H. Jagodzinski) hergestellt (13). Die Linienlagen der Reflexe wurden mit einem Komparator auf ± 0.1 mm ausgemessen. Zur Indizierung und Verfeinerung der Achsen diente ein "Least Square" Programm (Pulver/1 vergl. D.I.). Die Verfeinerung erfolgte schrittweise. Mit den aus der Literatur annähernd bekannten Olivinachsen konnten die Interferenzen im Bereich kleiner θ -Werte eindeutig indiziert werden. Die aus diesem Bereich erhaltenen, verfeinerten Gitterkonstanten dienten dazu, in einem weiteren Schritt, zu größeren θ -Winkeln einen auf das doppelte in $\sin^2 \theta$ ausgedehnten Bereich, zu indizieren. Dann wurden die Achsen für den größeren Bereich erneut verfeinert. Dieser Vorgang mit der Erweiterung der θ -Bereiche und der Verfeinerung wiederholte sich, bis der erweiterte Bereich den θ -Wert des größten zu indizierenden Reflexes beinhaltete.

In Tab. 14. sind die so erhaltenen Achsen zusammengestellt. Die von Czaya (15) verfeinerten Achsen von γ Ca_2SiO_4 sind mitangegeben.

Tab. 14: Gitterkonstanten und Elementarzellenvolumen der Olivine. Werte für γ Ca_2SiO_4 nach (15) Standardabweichungen in Klammern. Aufstellung der Elementarzelle: Pmnb. Wellenlänge $\text{CuK}_{\alpha 1}$

Olivin	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V _{zelle} (Å ³)
Mg_2SiO_4	5.977(3)	10.196(5)	4.755(3)	289.8
γ Ca_2SiO_4	6.760(2)	11.225(3)	5.078(2)	385.3
Mn_2SiO_4	6.257(3)	10.598(5)	4.901(3)	325.0
Fe_2SiO_4	6.093(3)	10.485(5)	4.820(3)	307.9
Co_2SiO_4	6.003(3)	10.309(5)	4.782(3)	295.9
Ni_2SiO_4	5.917(3)	10.119(5)	4.731(3)	283.3

3. Vorbereitung der Kristalle zur Messung

Einkristalle von Fe_2SiO_4 und Co_2SiO_4 konnten in einer in Abb. 6. dargestellten Schleifmaschine (16) annähernd zu Kugeln geschliffen werden.

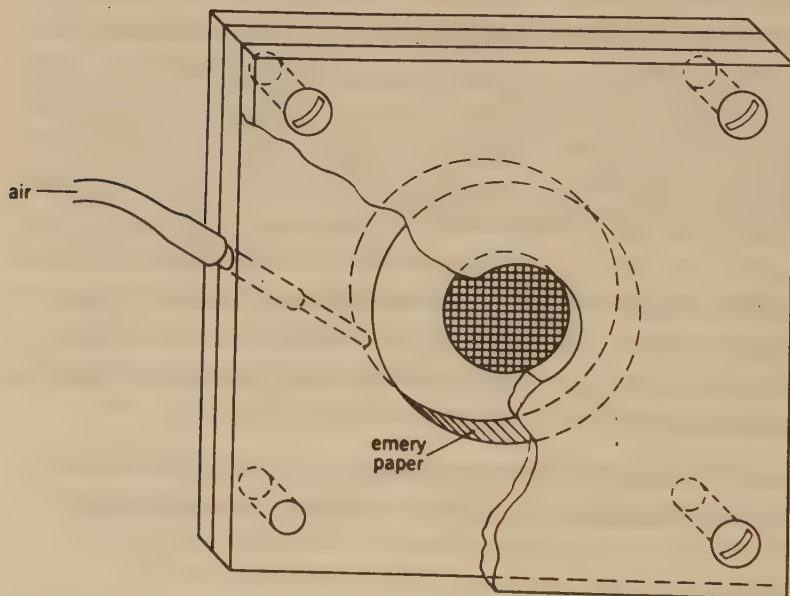


Abb. 6: Kristallschleifmaschine

Nach dem Schleifen waren die Kristalle nicht absolut rund sondern etwas elliptisch verzerrt. Zum Schleifen wurde Polierleinen verwendet. Die Kugeln waren oberflächlich angeraut und erschienen deshalb trübe. Im Durchlicht wurden sie auf Güte überprüft. Die endgültige Kontrolle der Kristalle erfolgte über Einkristallaufnahmen.

In Tab. 15 sind die wichtigsten morphologischen Daten der ausgelesenen Einkristalle zusammengestellt.

Tab. 15: Zur Strukturverfeinerung ausgewählte Einkristalle

Kristall	Habitus	max. Durchm. (= d) (mm)
Mg_2SiO_4	Pinacoid (Leisten)	0.1
Mn_2SiO_4	Pinacoid (Leisten)	0.2
Fe_2SiO_4	Kugel	0.2
Co_2SiO_4	Kugel	0.2
Ni_2SiO_4	Pinacoid (Leisten)	0.2

Bei Olivinkristallen kann die Oberfläche bei Gegenwart von Feuchtigkeit zu einer sehr dünnen Oxid/Hydroxidhaut verwittern. Um dies zu vermeiden wurden die Kristalle in einem Markröhrchen festgeklemmt und mit Uhu-Hart auf einem Goniometerkopf festgeklebt. Anhand von Einkristallaufnahmen wurde die Orientierung der Kristalle überprüft. Außer beim Fe_2SiO_4 (Orientierung Pnam) und Co_2SiO_4 (Orientierung Pnma) entsprach die Orientierung der anderen Kristalle der Raumgruppe Pmnb. Zum besseren Vergleich werden alle weiteren Parameterangaben auf diese Orientierung bezogen.

4. Apparative Voraussetzungen zur Intensitätsmessung an den Olivin-Einkristallen

Die Einkristalle wurden röntgenographisch auf Einkristalldiffraktometern der Firma Siemens und Hilger & Watts vermessen. In Tab. 16. sind die für die einzelnen Kristalle verwendeten Diffraktometer angeführt.

Tab. 16: Zur Intensitätsmessung verwendete Einkristalldiffraktometer

Kristall	Diff.	Geometrie	Ausbaustufe	Rechner	Zählro
Mg_2SiO_4	Siemens	Viertelkreis	On-Line	303P	Szint.
Mn_2SiO_4	Siemens	Viertelkreis	On-Line	303P	Szint.
Fe_2SiO_4	Siemens	Viertelkreis	On-Line	303P	Szint.
Co_2SiO_4	Hilger	Vollkreis	On-Line	PDP8	Szint.
Ni_2SiO_4	Siemens	Viertelkreis	Off-Line	-----	Szint.

Wellenlänge: MoK_α

Die den verschiedenen Diffraktometern zugrunde liegende Meßanordnung ist die der Eulerwiege die in Abb. 7. mit einem als Viertelkreis ausgebildeten χ -Kreis dargestellt ist.

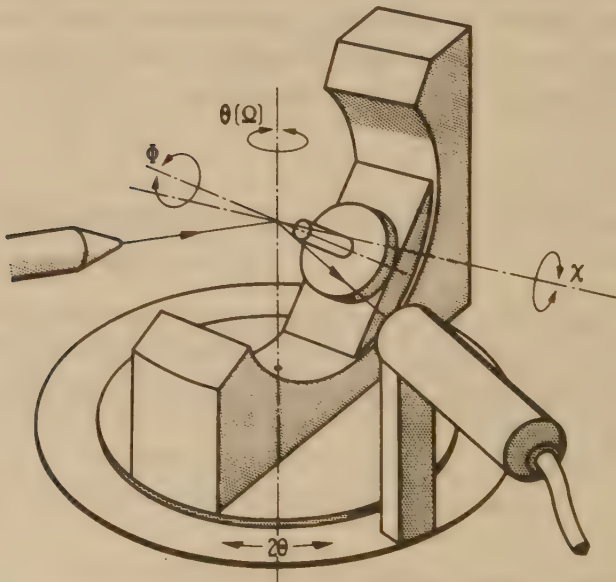


Abb. 7: Prinzipieller Aufbau eines Automatischen Einkristalldiffraktometers (AED).

Der Kristall sitzt im Zentrum der Diffraktometerachsen (θ, ϕ, χ). Das Zählrohr rotiert immer um die vertikale Achse, so daß einfallender und gebeugter Strahl immer in einer horizontalen Ebene liegen müssen. Um die Braggsche Bedingung zu erfüllen wird die entsprechende Ebene des Kristall durch Drehung um die drei Achsen in Reflexposition gebracht. Die Einstellung der Ebenen erfolgt über ein Steuerprogramm das entweder im On-Line Betrieb den Diffraktometer steuert oder in der Off-Line Version des Siemens-AED durch einen Lochstreifen auf dem die Information zur Ebeneneinstellung codiert ist. Eine ausführliche Beschreibung des im Sinne einer Prozeßsteuerung automatisierten Verfahrens findet sich in (17, 18, 19).

Der Vorgang der Kristalljustierung und Intensitätsmessung soll am Beispiel von Fe_2SiO_4 und des Siemens-AED verdeutlicht werden.

5. Kristalljustierung

Mit einer auf einem Goniometerkopf aufgesetzten Justierspitze wurde das Fadenkreuz des Justierfernrohrs zentriert.

Bringt man nun den Kristall in die Mitte des Fadenkreuzes, so ist er in bezug auf die Diffraktometerachsen justiert. Einige leicht zu findende Achsreflexe dienten dazu, die grobe Lage einer Reihe anderer, nicht achsnaher Reflexe zu berechnen (Programm ANGSET vergl. D.I.). Etwa dreißig dieser Reflexe, deren θ -Werte größer als 15 Grad waren, wurden durch eine Suchroutine in θ, ϕ, χ genau lokalisiert. Wegen der hohen θ -Werte wurden durchweg die α_1 -Maximas lokalisiert. Diese Reflexe liefern eine Orientierungsmatrix, die die Orientierung des Kristalles relativ zu den Diffraktometerachsen wiedergibt. Außerdem konnten mit diesen 30 Reflexen nochmals die Achsen über ein Least-Square Verfahren verfeinert werden. In Tab. 17. werden für drei Kristalle die Achsen, die aus Guinier- (zweite Zeile) und Diffraktometerdaten (erste Zeile) erhalten wurden, verglichen.

Tab. 17: Vergleich der Achsen aus Diffraktometer (erste Zeile) und Guinierdaten (zweite Zeile). Standardabweichungen in Klammern.

Kristall	a (Å)	b (Å)	c (Å)	λ
Mg_2SiO_4	5.977(1)	10.193(1)	4.759(1)	MoK α
	5.977(3)	10.196(5)	4.755(3)	CuK α
Mn_2SiO_4	6.256(1)	10.604(1)	4.905(1)	MoK α
	6.257(3)	10.598(5)	4.901(3)	CuK α
Fe_2SiO_4	6.093(1)	10.488(1)	4.816(1)	MoK α
	6.093(3)	10.485(5)	4.820(3)	CuK α

Die sehr gute Übereinstimmung der nach den zwei Verfahren bestimmten Achsen zeigt, daß man in diesem Fall mit dem Siemens-Diffraktometer in das Gebiet der Genauigkeit von Guinierkammern kommen kann. Folgende drei Punkte bedingten die Genauigkeit der aus Diffraktometerdaten bestimmten Achsen der Elementarzellen.

- Zum Zeitpunkt der Messungen war das Diffraktometer auf 0.02 Grad in θ und 0.04 - 0.05 Grad in X justiert.
- Die Reproduzierbarkeit der Reflexpositionsbestimmung betrug 0.02 in θ und 0.04 in X . Reflexe der Olivine sind allgemein sehr scharf.
- Auf die Lokalisierung der der MoK α_1 entsprechenden Reflexpositionen wurde schon hingewiesen.

6. Messung der Intensitäten

Die Intensitäten wurden nach der 5-Wert Methode (17), für jeweils einen Oktanten, gemessen. Diese Meßmethode ist in Abb. 8. schematisch dargestellt.

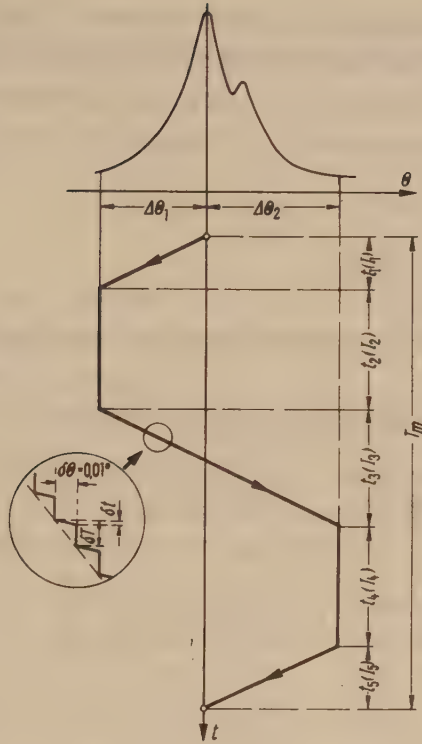


Abb. 8: 5-Wert Messung ($I_1 \dots I_5$ = Intensitäten, $t_1 \dots t_5$ = Meßzeiten).

Durch einen θ -Scan über den Reflex wird zweimal die integrale Bruttointensität und zweimal die integrale Untergrundintensität gemessen. Da der Scan am Reflexmaximum anfängt, setzt sich die Bruttointensität aus zwei Flankenmessungen (I_1, I_5) und einer Messung über den ganzen Reflex (I_3) zusammen. Die integrale Intensität berechnet sich nach folgenden Gleichungen:

$$I_p = I_1 + I_5 + I_3 \quad \text{Integrale Bruttointensität} \quad \text{Gl. 4.}$$

$$I_u = (I_2 + I_4) \cdot 2 \quad \text{Integrale Untergrundintensität} \quad \text{Gl. 5.}$$

$$I_{\text{netto}} = I_p - I_u \quad \text{Integrale Nettointensität} \quad \text{Gl. 6.}$$

Abweichend von dieser Methode wurde beim Co_2SiO_4 ein Oktant nach einer 3-Wert Methode vermessen.* Dabei wurde zweimal die integrale Untergrundintensität (I_2 , I_4) und einmal die Bruttointensität (I_3) durch einen θ -Scan bestimmt. Die integrale Nettointensität berechnet sich dann nach:

$$I_{\text{netto}} = I_3 - (I_2 + I_4) \quad \text{Gl. 7.}$$

In Tab. 18. sind die Meßbedingungen zusammengefaßt.

Tab. 18: Meßbedingungen der Olivin-Einkristalle

Kristall	Kollimator (mm)	Generator	Scan	λ	Meßgrenzen (θ)
Mg_2SiO_4	2	40 kV/18 mA	θ	MoK_{α}	0 - 50
Mn_2SiO_4	2	40 kV/18 mA	θ	MoK_{α}	0 - 70
Fe_2SiO_4	2	40 kV/18 mA	θ	MoK_{α}	0 - 70
Co_2SiO_4	5	40 kV/14 mA	θ	MoK_{α}	0 - 70
Ni_2SiO_4	2	40 kV/18 mA	θ	MoK_{α}	0 - 70

7. Auswertung der Meßdaten

Aus den Nettointensitäten wurden entsprechend der Gleichung:

$$|F_{\text{obs}}| = I_{\text{netto}} / \text{PLG} \quad \text{Gl. 8.}$$

PLG = Polarisations-
Lorenz-/Geometrischer-Faktor

die Strukturamplituden ($|F_{\text{obs}}|$) berechnet.

* Für die Messung an einem Hilger & Watts AED und für die freundliche Hilfe danke ich Herrn Dr. B. Krebs.

Für jeden Reflex wurde außerdem der Quotient I_{up} berechnet, der ein relatives Maß für die Beobachtbarkeit eines Reflexes ist. I_{up} ist definiert durch:

$$I_{up} = \frac{I_u}{(I_p + 1)} \quad \text{Gl. 9.}$$

(zur Definition von I_u und I_p vergl. Gl. 5. und Gl. 4.)

Diese Größe ist ein Maß dafür ob sich der Reflex signifikant über den Untergrund erhebt; nach ihr wurden die Reflexe in beobachtete und nichtbeobachtete klassifiziert.

Als Grenzwert für I_{up} wurde 0.5 angenommen. Reflexe mit $I_{up} > 0.5$ wurden bei der Strukturverfeinerung nicht verwendet. Um Extinktionsfehler möglichst zu unterdrücken, wurden, außer beim Mg_2SiO_4 , Reflexe mit $\theta < 25$ Grad ebenfalls aussortiert.

Die Anzahl der zur Strukturverfeinerung verwendeten unabhängigen Reflexe die nach der Auswahl noch verblieben ist in Tab. 19. angegeben.

Tab. 19: Zahl der gemessenen, unabhängigen Reflexe eines Oktanten die zur Strukturverfeinerung herangezogen wurden.

Kristall	$N(F_{obs})$
Mg_2SiO_4	1062
Mn_2SiO_4	2157
Fe_2SiO_4	1706
Co_2SiO_4	1799
Ni_2SiO_4	1573

8. Korrektur der Meßdaten

8.1. Gewichtung der Meßdaten

Es wurde eine empirische Gewichtung durchgeführt. Das Gewicht eines beobachteten Reflexes ist definiert als:

$$W = 1/(aF_{\text{obs}} + b) \quad \text{Gl. 10.}$$

Trägt man die nach Größenklassen eingeteilten skalierten beobachteten Strukturamplituden ($|F_{\text{obs}}|$) gegen die entsprechenden ΔF -Werte ($\Delta F = |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{ber}}|$; $|F_{\text{ber}}|$ ist die aus einem Strukturmodell berechnete Strukturamplitude) auf, dann kann man durch die Punkte eine Gerade legen für die Gl. 11. gilt.

$$\bar{F} = a |F_{\text{obs}}| + b \quad \text{Gl. 11.}$$

Aus dem Achsenabschnitt und der Steigung dieser Geraden lassen sich so leicht die Koeffizienten a und b des Gewichtsschemas bestimmen. Die Koeffizienten a und b wurden dimensionslos behandelt.

Abb. 9. zeigt die Verteilung der Punkte und die entsprechende Least-Square Gerade für Mg_2SiO_4 , aus der a und b bestimmt wurden ($a = 0.039$ $b = 10.27$).

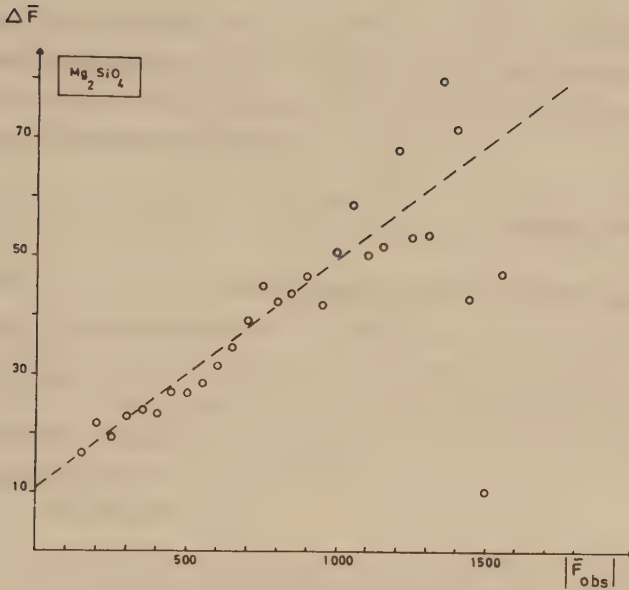


Abb. 9: Least-Square Gerade zur empirischen Gewichtung der Meßdaten von Mg_2SiO_4 .

8.2. Absorptionskorrektur

Von Huber und Kopfman (20) wurde eine empirische Methode zur Absorptionskorrektur entwickelt. Reflexe mit hohem X -Wert können um ihren reziproken Gittervektor H gedreht werden, ohne daß die Braggsche Reflexbedingung verlorengeht. Dadurch kann die Transmission des Kristalles für verschiedene Durchstrahlrichtungen bestimmt werden. Die Transmission wird angenähert wie folgt definiert:

$$I_{p,s}^H = I_o^H \cdot V^{-1} \int e^{-\mu^a p} dV \cdot V^{-1} \int e^{\mu^a s} dV \quad \text{Gl. 12.}$$

p, s = Richtung des Primär- und Sekundärstrahles

oder:

$$I_{p,s}^H = I_O^H \cdot A'_p \cdot A'_s$$

Gl. 13.

$$I_{p,s}^H = \text{gemessene Intensität}$$

$$I_O^H = \text{tatsächliche Intensität}$$

oder logarithmiert:

$$\log I_{p,s}^H = \log I_O^H + \log A'_p + \log A'_s$$

Gl. 14.

V = Volumen des Kristalles

dV = Volumenelement

a_p, a_s = Absorptionsweg des Primär- bzw. Sekundärstrahles für dV.

Praktisch mißt man eine Reihe von Reflexen in verschiedenen Drehpositionen ihres reziproken Gittervektors (H) und erhält so ein System linearer Gleichungen entsprechend Gl. 14., aus denen die partiellen Transmissionen bestimmt werden können. Die Enden aller Vektoren A'_p und A'_s definieren die Transmissionsoberfläche (T_s). In der Praxis wird T_s durch eine Reihe gleichweit voneinander entfernter Gitterpunkte definiert. Durch Interpolation zwischen den Gitterpunkten lassen sich die partiellen Transmissionen $A'_{p,s}$ für jede Richtung bestimmen. Mit diesen partiellen Transmissionen werden die Intensitäten korrigiert.

9. Strukturverfeinerung

Mit einem Anfangsprogramm (DATA REDUCTION) wurden die unkorrigierten Daten eingelesen. Für die folgenden Rechensequenzen mußten die Zellkonstanten (aus Guinieraufnahmen), Wellenlänge ($\text{MoK}\alpha$), Atomformfaktoren (Me^{2+} , Si^{4+} , O^{2-}) vergl. (21) und Symmetrieoperatio-

nen eingegeben werden.

In einem zweiten Programmlauf (DATFIX) wurden mit einer Wilson-Statistik, jedoch auf der Basis von normierten Struktur Faktoren E^2 , ein allgemeiner Skalierungsfaktor K und ein allgemeiner isotroper Temperaturfaktor B abgeschätzt.

$$E^2 = 1.0 = K \cdot |F_{\text{obs}}|^2 \cdot e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2} / \sum_j f_j \quad \text{Gl. 15.}$$

Auf der Basis der Parameter der asymmetrischen Einheit wurden in einem dritten Programmlauf (FC) vorläufige Strukturamplituden berechnet deren Vorzeichen den mit K skalierten F_{obs} -Werten beigegeben wurden. Als Parameter wurden die von $\gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ aus einer älteren Arbeit (22) verwendet. Es liegen vier Formeleinheiten in der Elementarzelle vor.

Tab. 20: Parameter der asymmetrischen Einheit von $\gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (22).
Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Lage	x	y	z	B ($\text{\AA}^2$)
Ca(1)	4(a)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	0.79(7)
Ca(2)	4(c)	0.25(0)	0.2804(5) - 0.0116(12)		0.68(7)
Si(1)	4(c)	0.25(0)	0.0985(7) 0.4272(16)		0.60(10)
O(1)	4(c)	0.25(0)	0.0867(17) - 0.2623(36)		0.55(23)
O(2)	4(c)	0.25(0)	-0.0421(17) 0.3020(34)		0.48(23)
O(3)	8(d)	0.0599(22) 0.1633(10)	0.2935(27)		1.16(19)

Nunmehr wurde eine dreidimensionale Fouriersynthese (FOURR) gerechnet. Das Fouriernetz war in ca. 5 Punkte pro $\text{\AA}$ ngström Zellkante unterteilt. Eingabedaten für diesen Rechenlauf waren die mit einem Vorzeichen versehenen F_{obs} -Werte.

Mit einer Suchroutine (PEKPIK) wurden die Maxima der Fouriersynthese lokalisiert. Die Höhe der Maxima entsprach in etwa den Elektronen-

zahlen der in der Zelle verteilten Atome.

Mit den Parametern der neuen Maxima wurde eine weitere Fouriersynthese durchgeführt, die allerdings keine weitere Parameterverschiebung brachte. Mit den Parametern wurden dann "Full-Matrix" Least-Square Verfeinerungszyklen gerechnet (ORFLS bzw. REFIN). Die Verfeinerung lief in mehreren Stufen ab.

- a. Nur der Skalierungsfaktor wurde zur Variation freigegeben.
- b. Skalierungsfaktor und Atomparameter wurden zur Verfeinerung freigegeben.
- c. Skalierungsfaktor, Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren wurden zur Variation freigegeben.
- d. Die Koeffizienten a und b des Gewichtsschemas wurden aus den nach Größenklassen eingeteilten F_{obs} und den ΔF -Werten berechnet. Auf der Basis der nach diesem Gewichtsschema korrigierten Reflexe wurde nochmals eine Verfeinerung entsprechend Stufe c. durchgeführt.
- e. Nach einer Absorptionskorrektur wurden die so erhaltenen korrigierten Reflexe nochmals entsprechend den Stufen a - d verfeinert. Da nur für das Hilger-AED entsprechende Meßprogramme zur Verfügung standen, konnte für Co_2SiO_4 keine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt werden. Im Falle von Mg_2SiO_4 wurde, wegen des kleinen Effektes, darauf verzichtet.

Jede Verfeinerungsstufe lieferte die Ausgangsparameter für die nächste Stufe. Die Konvergenz wurde jeweils nach 2 - 3 Zyklen erreicht. Als Maß für die Konvergenz diente die Konstanz des Richtigkeitsquotienten R:

$$R = \frac{\sum |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{ber}}|}{\sum |F_{\text{obs}}|} \quad \text{Gl. 16.}$$

und die durchschnittliche Parameterverschiebung/Parameterfehler.

Als Grenzwert für letztere Größe wurde 0,1 angenommen.

Praktische Durchführung der Absorptionskorrektur

Gl. 12. gilt nur für $\mu \cdot d < 4$ in guter Näherung (d = Kristalldurchmesser). Diese Bedingung war für alle gemessenen Kristalle erfüllt. Es wurden jeweils etwa 30 Reflexe ausgewählt, aus denen sich mehr als 500 Gleichungen entsprechend Gl. 14. ergaben. Die Intensitäten wurden wieder nach dem 5-Wert Verfahren gemessen.

Bei der Auswahl der Reflexe wurden folgende Kriterien angelegt:

- a. Mittelstarke bis starke Reflexe, um eine hohe Meßgenauigkeit zu erreichen.
- b. Hohe χ Werte, um möglichst viele Gleichungen aus der Messung eines Reflexes zu erhalten.

Statt der Intensitäten wurden die F_{obs} -Werte verwendet, für die die obigen Gleichungen analog gelten.

In der nächsten Tabelle sind die wichtigsten Daten der durchgeführten Absorptionskorrektur zusammengefaßt.

Tab. 21: Daten einzelner Olivineinkristalle zur Absorptionskorrektur

Kristall	$\mu \cdot d$	$N_{\text{Gleichungen}}$	R (nach der Korrektur)
Mn_2SiO_4	1.7	601	0.10
Fe_2SiO_4	2.0	571	0.06
Ni_2SiO_4	2.6	762	0.06

Für Fe_2SiO_4 sollen in der nächsten Tabelle einige Abstände vor und nach der Absorptionskorrektur verglichen werden. Aus den Werten wird ersichtlich, daß sich die Abstände noch erheblich verändern und die Standardabweichung kleiner wird.

Tab. 22: Si-O(i) Abstände im Fe_2SiO_4 , ohne und mit Absorptionskorrektur errechnet.

Si-O(i)	vorher	nachher
Si-O(1)	1.627(4)	1.624(2)
Si-O(2)	1.648(5)	1.656(2)
Si-O(3)	1.626(3)	1.636(2)

10. Ergebnisse der Parameterbestimmung, Abstände und Valenzwinkel

Die endgültigen Richtigkeitsquotienten (R) sind in der Tabelle 23. zusammengestellt. In den darauffolgenden Tabellen sind die wichtigsten Parameter der Strukturen zusammengestellt.

Zusätzlich wurden die von Czaya (15) bestimmten Parameter von $\gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ in die Tabellen aufgenommen.

Tab. 23: Verfeinerungsbedingungen der Olivine.

Olivin	$N(F_{\text{obs}})$	Korrekturen		R
		isotr.	Temp.	
Mg_2SiO_4	1062	+	-	0.04
$\gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	1198	+	-	0.07
Mn_2SiO_4	2157	+	+	0.10
Fe_2SiO_4	1706	+	+	0.06
Co_2SiO_4	1799	+	-	0.07
Ni_2SiO_4	1573	+	+	0.06

Tab. 24: Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Olivine.

Werte für γ Ca₂SiO₄ nach (15). Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	B ($\text{\AA}^2$)
Mg(1)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	0.402(8)
Mg(2)	0.25(0)	0.27745(6)	-0.0086(1)	0.397(8)
Si(1)	0.25(0)	0.09407(5)	0.42640(9)	0.173(6)
O(1)	0.25(0)	0.0912(1)	-0.2337(2)	0.41(1)
O(2)	0.25(0)	-0.0530(1)	0.2785(2)	0.39(1)
O(3)	0.0331(1)	0.16305(8)	0.2772(2)	0.429(8)

Atom	x	y	z	B ($\text{\AA}^2$)
Ca(1)	0.0(0)	0.0(0)	0.0	0.44(2)
Ca(2)	0.25(0)	0.2809(2)	-0.0096(5)	0.38(2)
Si(1)	0.25(0)	0.0959(3)	0.4283(6)	0.23(3)
O(1)	0.25(0)	0.0926(7)	-0.2502(16)	0.55(8)
O(2)	0.25(0)	-0.0393(6)	0.2981(16)	0.49(7)
O(3)	0.0567(8)	0.1620(4)	0.2954(11)	0.38(5)

Atom	x	y	z	B ($\text{\AA}^2$)
Mn(1)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	0.378(8)
Mn(2)	0.25(0)	0.28035(5)	-0.0124(1)	0.269(7)
Si(1)	0.25(0)	0.0964(1)	0.4273(2)	0.14(1)
O(1)	0.25(0)	0.0934(3)	-0.2424(6)	0.34(2)
O(2)	0.25(0)	-0.0465(2)	0.2893(6)	0.29(2)
O(3)	0.0417(3)	0.1641(2)	0.2869(4)	0.37(1)

Atom	x	y	z	B ($\text{\AA}^2$)
Fe(1)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	0.245(5)
Fe(2)	0.25(0)	0.28011(4)	-0.01407(9)	0.218(5)
Si(1)	0.25(0)	0.0974(1)	0.4308(2)	0.103(9)
O(1)	0.25(0)	0.0917(2)	-0.2324(5)	0.26(1)
O(2)	0.25(0)	-0.0467(2)	0.2903(5)	0.28(1)
O(3)	0.0362(3)	0.1655(2)	0.2886(4)	0.32(1)

Atom	x	y	z	B ($\text{\AA}^2$)
Co(1)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	0.30(1)
Co(2)	0.25(0)	0.27695(5)	-0.0102(1)	0.31(1)
Si(1)	0.25(0)	0.0949(1)	0.4287(2)	0.22(1)
O(1)	0.25(0)	0.0911(3)	-0.2326(6)	0.37(2)
O(2)	0.25(0)	-0.0506(3)	0.2838(6)	0.37(2)
O(3)	0.0345(4)	0.1644(2)	0.2833(4)	0.36(2)

Atom	x	y	z	B ($\text{\AA}^2$)
Ni(1)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	0.157(5)
Ni(2)	0.25(0)	0.27375(3)	-0.00770(7)	0.159(5)
Si(1)	0.25(0)	0.09435(8)	0.4275(2)	0.119(8)
O(1)	0.25(0)	0.0933(2)	-0.2311(4)	0.23(1)
O(2)	0.25(0)	-0.0548(2)	0.2820(4)	0.21(1)
O(3)	0.0297(2)	0.1632(1)	0.2745(3)	0.23(1)

Tab. 25: Si-O und Me-O Abstände in den Olivingittern (in Å).

Standardabweichungen in Klammern. Werte für γ Ca₂SiO₄ nach (15).

Si(1) Tetraeder; Lagesymmetrie: m

Abstand	Mul- tipl.	Mg ₂ SiO ₄	γ Ca ₂ SiO ₄	Mn ₂ SiO ₄	Fe ₂ SiO ₄	Co ₂ SiO ₄	Ni ₂ SiO ₄
Si(1)-O(1)	1	1.616(1)	1.634(9)	1.619(3)	1.624(2)	1.620(3)	1.615(2)
Si(1)-O(2)	1	1.656(1)	1.655(8)	1.659(3)	1.656(2)	1.654(3)	1.659(2)
Si(1)-O(3)	2	1.636(1)	1.647(6)	1.639(2)	1.637(2)	1.633(2)	1.646(1)
SiO _{mittel}		1.636	1.646	1.639	1.638	1.635	1.641

Me(1) Oktaeder; Lagesymmetrie $\bar{1}$

Abstand	Mul- tipl.	Mg ₂ SiO ₄	γ Ca ₂ SiO ₄	Mn ₂ SiO ₄	Fe ₂ SiO ₄	Co ₂ SiO ₄	Ni ₂ SiO ₄
Me(1)-O(1)	2	2.082(1)	2.355(6)	2.199(2)	2.121(2)	2.091(2)	2.066(1)
Me(1)-O(2)	2	2.068(1)	2.311(6)	2.168(2)	2.126(2)	2.090(2)	2.068(1)
Me(1)-O(3)	2	2.131(1)	2.388(8)	2.251(2)	2.235(2)	2.180(2)	2.108(1)
Me(1)-O _{mittel}		2.094	2.351	2.206	2.161	2.120	2.081

Me(2) Oktaeder; Lagesymmetrie: m

Abstand	Mul- tipl.	Mg ₂ SiO ₄	γ Ca ₂ SiO ₄	Mn ₂ SiO ₄	Fe ₂ SiO ₄	Co ₂ SiO ₄	Ni ₂ SiO ₄
Me(2)-O(1)	1	2.180(1)	2.442(8)	2.280(3)	2.238(3)	2.191(3)	2.110(1)
Me(2)-O(2)	1	2.046(1)	2.286(8)	2.136(3)	2.112(3)	2.081(3)	2.036(1)
Me(2)-O(3)	2	2.211(1)	2.385(6)	2.317(2)	2.295(2)	2.234(2)	2.175(1)
Me(2)-O(3)	2	2.066(1)	2.426(6)	2.155(2)	2.066(2)	2.064(2)	2.052(1)
Me(2)-O _{mittel}		2.130	2.392	2.226	2.179	2.145	2.100

Tab. 26: Winkel in den Olivintetraedern und Oktaedern (in Grad). Standardabweichungen in Klammern. Werte für $\gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ nach (15).

Si(1) Tetraeder; Lagesymmetrie m

Winkel	Mul- tipl.	Mg_2SiO_4	$\gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	Mn_2SiO_4	Fe_2SiO_4	Co_2SiO_4	Ni_2SiO_4
O(1)-Si(1)-O(2)	1	114.11(6)	112.2(4)	112.9(1)	112.1(1)	113.4(1)	112.1(1)
O(1)-Si(1)-O(3)	2	116.17(4)	114.8(3)	115.3(1)	115.76(8)	115.9(1)	115.8(1)
O(2)-Si(1)-O(3)	2	101.83(4)	104.4(3)	103.2(1)	103.1(1)	102.7(1)	103.1(1)
O(3)-Si(1)-O(3)	1	104.76(6)	105.0(3)	105.3(1)	105.5(1)	104.7(1)	105.5(1)

Me(1) Oktaeder; Lagesymmetrie $\bar{1}$

Winkel	Mul- tipl.	Mg_2SiO_4	$\gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	Mn_2SiO_4	Fe_2SiO_4	Co_2SiO_4	Ni_2SiO_4
O(1)-Me(1)-O(2)	2	86.56(3)	84.9(2)	86.70(8)	86.42(7)	86.69(8)	87.20(6)
O(1)-Me(1)-O(2)	2	93.44(3)	95.0(2)	93.30(8)	93.58(7)	93.31(8)	92.80(6)
O(1)-Me(1)-O(3)	2	85.12(4)	83.5(2)	84.7(1)	84.60(8)	85.0(1)	84.74(7)
O(1)-Me(1)-O(3)	2	94.88(4)	96.5(2)	95.3(1)	95.40(8)	94.9(1)	95.26(7)
O(2)-Me(1)-O(3)	2	74.96(4)	67.4(2)	71.56(8)	72.46(8)	73.8(1)	75.71(7)
O(2)-Me(1)-O(3)	2	105.04(4)	112.5(2)	108.44(8)	107.54(8)	106.1(1)	104.29(7)

Me(2) Öktaeder; Lagesymmetrie m (noch Tab. 26)

Winkel	Mul- tipl.	Mg ₂ SiO ₄	Ca ₂ SiO ₄	Mn ₂ SiO ₄	Fe ₂ SiO ₄	Co ₂ SiO ₄	Ni ₂ SiO ₄
O(1)-Me(2)-O(3)	2	80.94(4)	80.9(2)	81.41(8)	80.62(7)	81.43(9)	82.03(6)
O(1)-Me(2)-O(3)	2	90.78(4)	91.4(2)	90.67(7)	91.54(7)	91.37(7)	91.06(6)
O(2)-Me(2)-O(3)	2	96.72(4)	100.7(2)	97.64(8)	97.19(8)	96.70(9)	96.97(7)
O(2)-Me(2)-O(3)	2	90.89(4)	87.6(2)	89.94(7)	89.89(7)	89.93(8)	89.91(6)
O(3)-Me(2)-O(3)	1	71.79(5)	65.2(2)	68.4(1)	69.2(1)	70.7(1)	73.59(8)
O(3)-Me(2)-O(3)	2	88.73(2)	86.8(2)	87.59(5)	87.58(5)	88.49(5)	89.14(4)
O(3)-Me(2)-O(3)	1	109.97(5)	120.7(2)	115.7(1)	115.1(1)	111.7(1)	107.57(8)

11. Die anisotropen Temperaturfaktoren des Mg₂SiO₄-Gitters

11.1. Einleitung

Bei Strukturen, die sich mit isotropen Temperaturfaktoren sehr gut verfeinern lassen, hat es sich eingebürgert die anisotropen Temperaturfaktoren zu berechnen.

Eine allgemeine Darstellung des Temperaturfaktors ist:

$$e^{-\left[\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2 \beta_{12} hk + 2 \beta_{13} hl + 2 \beta_{23} kl \right]} \quad \text{Gl. 17.}$$

β_{ij} sind die anisotropen Temperaturfaktoren die als Parameter der Least-Square Verfeinerung bestimmt werden können. Anschaulicher ist folgende Darstellung des Temperaturfaktors:

$$e^{-2\pi^2 \left(U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12}^{**} hkab + 2U_{13}^{**} hlac + 2U_{23}^{**} klbc \right)}$$

Gl. 18.

wobei U_{ij} die Temperaturparameter als mittlere quadratische Auslenkung bzw. Amplitude der Temperaturschwingung sind (in $\text{\AA}^2$). Gl. 18. definiert als Temperaturschwingung eines Atoms einen Ellipsoiden mit den Halbachsen $\bar{u}_1$, $\bar{u}_2$ und $\bar{u}_3$ (Wurzel der mittleren quadratischen Auslenkung

in 8). Drei Richtungswinkel geben die Orientierung dieser Halbachsen zu den kristallographischen Achsen.

Systematische Fehler wie Extinktion, Absorption usw. wirken sich besonders stark auf die anisotropen Temperaturfaktoren aus. Deshalb muß man sie, über die aus ihnen bestimmten Schwingungsellipsoide, am Strukturmodell auf ihren chemischen Sinn überprüfen.

11.2. Praktische Durchführung

Auf der Basis der Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren wurden für Mg_2SiO_4 drei Least-Square Zyklen mit anisotropen Temperaturfaktoren gerechnet. Gleichzeitig wurden Skalierungsfaktor und Atomparameter zur Verfeinerung freigegeben. Nach zwei Zyklen hatte sich eine Konvergenz ergeben, die Atomparameter hatten sich bei der anisotropen Verfeinerung nicht mehr signifikant verändert. Der R-Wert sank von 4 % auf 3 %. Ob eine derartige Verbesserung noch ein reelles Kriterium ist, erscheint etwas zweifelhaft, da systematische Fehler verschiedener Art höhere Fehler bedingen können.

Das Ergebnis der Verfeinerung ist in Tab. 27. zusammengestellt.

Tab. 27: Anisotrope Temperaturfaktoren der Mg_2SiO_4 -Struktur (in $\text{\AA}^2$).
Standardabweichungen in Klammern. Der Temperaturfaktor ist
definiert als:

$$e \left[\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2\beta_{12} hk + 2\beta_{13} hl + 2\beta_{23} kl \right]$$

β_{ij}	Mg(1)	Mg(2)	Si(1)	O(1)	O(2)	O(3)
β_{11}	0.00238(8)	0.00288(8)	0.00138(6)	0.00293(14)	0.00307(15)	0.00272(9)
β_{22}	0.00127(3)	0.00087(3)	0.00050(2)	0.00128(5)	0.00080(5)	0.00119(3)
β_{33}	0.00396(13)	0.00458(14)	0.00122(9)	0.00313(21)	0.00467(23)	0.00452(15)
β_{12}	-0.00036(4)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	0.00039(5)
β_{13}	-0.00032(9)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	0.0(0)	-0.00015(11)
β_{23}	-0.00012(5)	0.00005(5)	0.00001(3)	0.00005(9)	-0.00005(9)	0.00008(6)

C. Ergebnisse und ihre Diskussion

I. Ergebnisse der röntgenographischen Strukturverfeinerung

1. Einleitung

In den Lehrbüchern der Kristallchemie findet man die Olivinstruktur üblicherweise auf der Basis einer hexagonal dichtesten Sauerstoffpackung behandelt. Abb. 1. zeigte ein solches idealisiertes Modell der Olivinstruktur. Die Abweichung des Gitters von der hexagonalen Symmetrie wird durch eine Verzerrung der Sauerstoffschichten, bedingt durch die Besetzung der Tetraeder- und Oktaederlücken, erklärt. Wie sich die Sauerstoffschichten unter dem Einfluß der Kationen verändern werden, wird nicht weiter untersucht. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß ein solches Modell nicht sehr anschaulich ist. Es erlaubt auch keinen anschaulichen Vergleich der relativ geringen Parameterunterschiede der einzelnen Olivine. Viel sinnvoller erscheint es, mit einem Modell zu operieren, das gerichtete Valenzen enthält. Solch ein Modell erlaubt einen wesentlich besseren Vergleich der Abstände und Winkel.

Die perspektivische Darstellung der Elementarzelle der Olivine in Abb. 10. zeigt eine komplizierte Verteilung der Hauptvalenzen (Si-O und Me-O) im Gitter.

Die kleinsten Struktureinheiten des Gitters, in denen jeweils gleiche Hauptvalenzen erfaßt sind, sind ein SiO_4 -Tetraeder und zwei, durch die Lage-symmetrie der Kationen Me^{2+} unterschiedene, MeO_6 -Oktaeder. Es soll in diesem Abschnitt gezeigt werden, daß sich diese als "Bausteine" bezeichneten Struktureinheiten leicht zum Gitter zusammenbauen lassen. Ein weiterer Vorteil dieser Betrachtungsweise ist die Vereinigung jeweils gleicher Bindungen in einem Baustein, so daß deren wechselseitiger Einfluß z. B. bei der Kombination eines SiO_4 -Bausteins mit verschiedenen großen MeO_6 -Bausteinen untersucht werden kann.

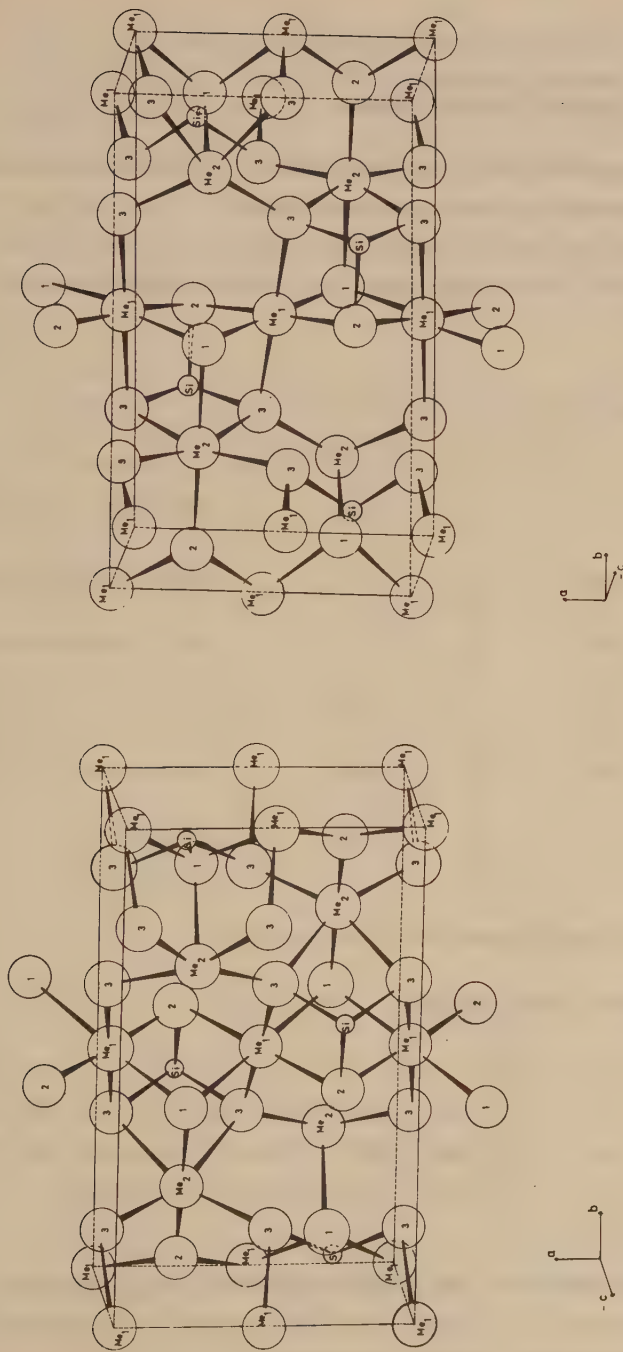


Abb. 10: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle der Olivine.
Zur Symbolik s. u.

2. Erläuterung der Symbole und Abkürzungen

Zur Kennzeichnung der Atome in den Zeichnungen und zur Kennzeichnung der Bausteine wurden folgende Symbole verwendet:

Tab. 28: Symbolik zur Kennzeichnung der Atome in den Zeichnungen und im Text

Atom	Lagesymmetrie	Symbol in den Zeichnungen	Baustein
Me(1)	$C_i - \bar{1}$	Me_1	Me(1)-Oktaederzentrum
Me(2)	$C_s - m$	Me_2	Me(2)-Oktaederzentrum
Si(1)	$C_s - m$	Si	Si(1)-Tetraederzentrum
O(1)	$C_s - m$	$1/O_1$	-----
O(2)	$C_s - m$	$2/O_2$	-----
O(3)	$C_1 - m$	$3/O_3$	-----

Tab. 29: Symbolik zur Kennzeichnung der Bausteine

Baustein (Textsymbol)	Lagesymmetrie	Gruppe	Aufbau
Me(1)-Oktaeder	$C_i - \bar{1}$	MeO_6	Me(1)-[O(1), O(2), O(1), O(2), O(3), O(3)]
Me(2)-Oktaeder	$C_s - m$	MeO_6	Me(2)-[O(1), O(2), O(3), O(3), O(3), O(3)]
SiO ₄ -Tetraeder	$C_s - m$	SiO ₄	Si(1)- [O(1), O(2), O(3), O(3)]

Alle Zeichnungen wurden mit den Parametern von Mg_2SiO_4 hergestellt. Da aber die Bausteine aller Olivine gleich sind, wurden die Magnesiumatome mit Me bezeichnet. Me kann deshalb Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co oder

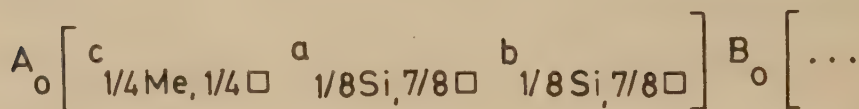
Ni sein. Der Anschaulichkeit halber wurden zur Darstellung der Bauprinzipien Bausteine aus mehreren aneinandergrenzenden Elementarzellen herangezogen.

Die relative Größe der als Atomsymbole verwendeten Kreise entspricht dem Betrag der isotropen Temperaturfaktoren von Mg_2SiO_4 . Deshalb sind die Radien der Magnesium- und Sauerstoffatome (B jeweils etwa $0,4 \text{ \AA}^{02}$) gleich groß.

3. Beziehung des Olivingitters zur hexagonal dichtesten Packung

Die Abweichung von der idealen, hexagonal dichtesten Sauerstoffpackung kann allgemein zum Verständnis der Sauerstoffpackungen in Silicaten beitragen.

Im idealisierten Modell befinden sich zwischen je zwei Sauerstoffschichten mit der Folge ABAB... Metallatome in einer Lage c die allerdings nur zur Hälfte besetzt sind. Diese Lage stellt den Schwerpunkt von Oktaederlücken dar. Die Siliciumatome besetzen, in bezug auf die Sauerstoffschichten A_O und B_O , Ebenen mit der Sequenz a und b, also Tetraederlücken. Von diesen ist nur $1/8$ mit Si-Atomen besetzt. Die idealisierte Schichtfolge kann mit:



symbolisiert werden, wobei $\square$ die unbesetzten Lücken bezeichnet.

Die beiden Sauerstoffschichten A_O und B_O sowie die Schichten der Metall- und Siliciumatome sind, mit den realen Lagen des Olivingitters, in Abb. 11. dargestellt.

Zur Beschreibung der Schichten muß ein orthogonales Kristallsystem gewählt werden, das in Abb. 11. gestrichelt eingezeichnet wurde. Die c-Achse entspricht der Schichtnormale einer unverzerrten, hexagonalen Schicht.

Innerhalb der Schicht treten drei unterschiedliche Sauerstoffatome, O(1), O(2) und O(3) auf, die mit den Indices 1, 2 und 3 gekennzeichnet sind. Zur weiteren Unterscheidung von Sauerstoffatomen mit gleichen Indices werden tiefgestellte Ziffern verwendet. Sauerstoffatome benachbarter Elementarzellen sind in der Abb. 11. neben diesem Index noch durch hochgestellte Striche unterschieden.

In einer idealen, hexagonalen Packung hätten innerhalb einer Sauerstoffschicht alle benachbarten Sauerstoffatome gleiche Abstände. Wie die Abb. 11.

zeigt, ist dies im Olivengitter nicht mehr der Fall. Es entstehen unterschiedlich große Dreiecke aus Sauerstoffatomen die in Abb. 12. schematisch für die Schicht A_O dargestellt sind.

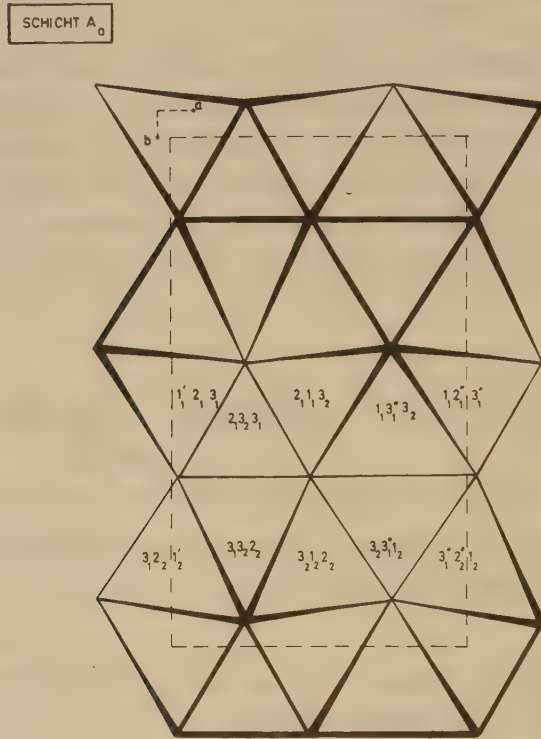


Abb. 12: Schematisierte Sauerstoffschicht (A_O). Die Schicht wurde als Kombination unterschiedlich großer Dreiecke aus Sauerstoffatomen dargestellt.

In Tab. 30. sind für die Schicht A_O charakteristische Dreiecke nach ihrer Größe angeführt (bezogen auf die Fläche des kleinsten Dreieckes = 100). Die maximale Abweichung der Einzelwerte von 25 % vom Mittelwert drückt die Verzerrung der dichtesten Kugelpackung aus. In der Tabelle sind außerdem die Anzahl der Dreiecke in der Elementarzelle (Schicht A_O und B_O) angegeben.

Tab. 30: Sauerstoffdreiecksgruppen in der Schicht A_O . Das kleinste Dreieck ist identisch mit der Basisfläche eines SiO_4 -Tetraeders.
(Mg_2SiO_4 -Gitter)

Dreieck (Abb. 12)	Relative Größe (kleinstes Dreieck = 100)	Anzahl pro Elementarzelle der Olivine
$2_1^3 3_2^3 1$	100	4
$1_1' 2_1^3 3_1 / 2_1^1 1_1^3 2_2$	124	8
$3_1^3 3_2^2 2_2$	132	4
$3_2^1 2_2^2 2_2 / 3_1^2 2_2^1 1_2$	143	8
$3_2^3 1_1' 1_2$	148	4
$1_1^3 1_1' 3_2$	154	4

Die Sauerstoffatome sind aber nicht nur innerhalb der Sauerstoffebenen gegeneinander verschoben, sondern auch aus der Schichtebene ausgelenkt. Dies ist in Abb. 12. durch die ungleiche Linienstärke angedeutet. Die Auslenkung bedingt eine Wellung. Die Auslenkung der Sauerstofflagen ist in Tab. 31. angegeben.

Tab. 31: Auslenkung der Sauerstoffatome der Schicht A_O des Mg_2SiO_4 -Gitters aus einer idealisierten Schicht (Mittelwert aller z-Parameter der Schicht $A_O = 0,25$).

Sauerstofflage	Auslenkung ($\text{\AA}$)
O(1)	$\pm 0,077$
O(2)	$\pm 0,135$
O(3)	$\pm 0,129$

Die Wellung läßt sich chemisch sinnvoll auf der Basis der Kationenverteilung erklären. Zwei Faktoren sind für die Wellung der Sauerstoffschichten verantwortlich:

- a. Die Verteilung der Me(1)-Atome über die Oktaederlücken und
- b. der hohe Bindungsgrad der Si-O Bindung.

Zwischen den Sauerstoffschichten A_O und B_O sind sowohl Oktaeder- als auch Tetraederlücken. Die Si-Atome in den Tetraederlücken kontrahieren die in einer Schicht gelegenen Dreiecke aus Sauerstoffatomen O(3), O(3), O(2) (Basisfläche eines Tetraeders) und verringern durch die kurze Si-O Bindungslänge zum O(1)-Atom der Tetraederspitze in der nächsten Schicht den Abstand benachbarter Sauerstoffschichten.

Die Me(1)-Kationen in den Oktaederlücken drücken dagegen auf Grund ihrer Größe die Sauerstoffschicht auseinander.

In der Tab. 32. sind die unterschiedlichen Schichtabstände zusammengefaßt. Bei den Schichtabständen handelt es sich um:

- a. Dem Abstand des O(1)-Atoms einer besetzten Tetraederlücke von der durch die Atome O(3), O(3), O(2) definierten Fläche.
- b. Dem Abstand der Sauerstoffdreiecke O(3), O(2), O(1) in der Schicht A_O von O(3), O(2), O(1) in der Schicht B_O . Dies ist der Durchmesser der Me(1)-Oktaederlücken in Richtung der c-Achse.
- c. Dem Abstand der Sauerstoffdreiecke O(3), O(3), O(1) in der Schicht B_O von O(3), O(3), O(2) in der Schicht B_O . Dies entspricht dem Durchmesser der Me(2)-Oktaederlücke in Richtung der c-Achse.

Der z-Parameter eines Sauerstoffdreieckes wurde aus den gemittelten z-Parametern der einzelnen Sauerstoffatome berechnet.

In der Tabelle fällt auf, daß abgesehen vom Kationeneinfluß die beiden Oktaederlücken recht unterschiedlich sind. Nur die Me(1)-Oktaeder bedingen eine wesentliche Erhöhung der Schichtabstände (mittlere Abstände der O-Dreiergruppen). Für die Me(2)-Oktaeder sind die Dimension in Richtung

der Schichtnormale zum Teil sogar kürzer als für die SiO_4 -Tetraeder. Dies hängt damit zusammen, daß hier die Stauchung in Richtung der "3-zähligen" Oktaederachse durch eine Aufweitung der O-Dreiecke kompensiert wird. Auf der Basis einer dichtesten Kugelpackung und mit Berücksichtigung von chemisch plausiblen Verzerrungsmöglichkeiten läßt sich damit das Olivingitter recht gut verstehen. Zum Vergleich der verschiedenen Olivingitter erscheint ein derartiges Modell schlechter geeignet. Die durch die Kationen bedingten Verzerrungen im Sauerstoffteilgitter legen es nahe, von einem Modell auszugehen das gerichtete Si-O und Me-O Valenzen enthält. Dadurch lassen sich die Einflüsse unterschiedlich großer Me-Atome direkt an den Abständen und Winkeln ablesen. Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, soll das Gitter aus der Kombination eines SiO_4 -Tetraederbausteins und zweier MeO_6 -Oktaederbausteine aufgebaut werden.

Tab. 32: Schichtabstände im Olivingitter bei den Tetraeder- und Oktaederlücken

Olivin	Schichtabstand (Å)		
	SiO_4 -Tetraeder-	Me(1)-Oktaeder-	Me(2)-Oktaederlücke
Mg_2SiO_4	2.323	2.502	2.306
$\gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	2.303	2.856	2.458
Mn_2SiO_4	2.303	2.675	2.374
Fe_2SiO_4	2.306	2.607	2.317
Co_2SiO_4	2.314	2.549	2.309
Ni_2SiO_4	2.327	2.484	2.285

4. Die Kombination der Bausteine zum Olivingitter

4.1. Die SiO_4 -Tetraeder

Die chemisch einfachsten Baueinheiten des Olivingitters sind isolierte SiO_4 -Tetraeder. Sie haben die Lagesymmetrie C_2 , d. h. nur mehr eine einzige Spiegelebene; alle dreizähligen Achsen und damit die vertikalen Spiegelebenen sind verlorengegangen. In Abb. 13. ist ein Ausschnitt solcher Bausteine in Richtung der c-Achse schematisch dargestellt. Man erkennt, daß die Tetraeder isoliert sind und in einer parallel zur c-Achse laufenden Reihe die gleiche Orientierung besitzen.

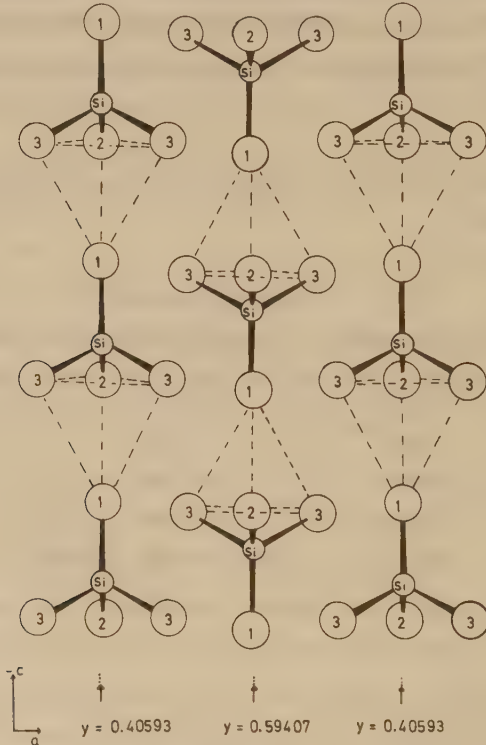
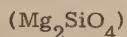


Abb. 13: Tetraederbausteine des Olivingitters. Projektion auf (010).

Die y-Parameter beziehen sich auf die Si-Atome der Ketten.

In Tab. 33. sind die Abstände und Winkel in einem SiO_4 -Tetraeder zusammengestellt.

Tab. 33: Abstände und Winkel in einem SiO_4 -Tetraeder.



Abstände	(Å)	Winkel	(Grad)
Si-O(1)	1.616	O(1)-Si-O(2)	114.11
Si-O(2)	1.656	O(1)-Si-O(3)	116.17
Si-O(3)	1.636	O(2)-Si-O(3)	101.83
		O(3)-Si-O(3)	104.76

Die drei O-Atome der Basisebene eines SiO_4 -Tetraeders bilden mit dem O(1)-Atom an der Spitze des folgenden SiO_4 -Tetraeders jeweils selbst wieder Tetraeder, allerdings mit unbesetzten Lücken. Ein Vergleich der O-O Abstände zeigt, daß der Einbau von Si-Atomen die Kanten der Tetraeder um weniger als 0.1 Å verkürzt (Tab. 34.). Dabei wurden nur die Kanten verglichen, die beide Tetraedernicht gemeinsam haben.

Tab. 34: Kantenlängen und Differenz der Kantenlängen im SiO_4 - und Sauerstofftetraeder. Mg_2SiO_4 Parameter.

Kante	SiO_4 -	Sauerstofftetraeder	$ \Delta $	(Å)
O(1)-O(2)	2.746	2.845	0.099	
O(1)-O(3)	2.762	2.849	0.087	

4.2. Die MeO_6 -Oktaeder

Wie bereits erwähnt treten in der Olivinstruktur zwei unterschiedliche MeO_6 -Oktaeder auf, die sich durch die Symmetrie und die Größe der Okta-

ederlücken unterscheiden.

a. Die Me(1)-Oktaeder

Die Me(1)-Oktaeder sind verzerrt und haben die Lagesymmetrie C_i , d.h. die 3-zähligen Achsen und die Spiegelebenen fehlen. Die Oktaeder werden durch die Atome O(1), O(2) und O(3) gebildet. Die Bausteine sind über die O(1) und O(2) Atome, d. h. eine Oktaederkante, zu unendlichen Ketten in Richtung der a-Achse verknüpft.

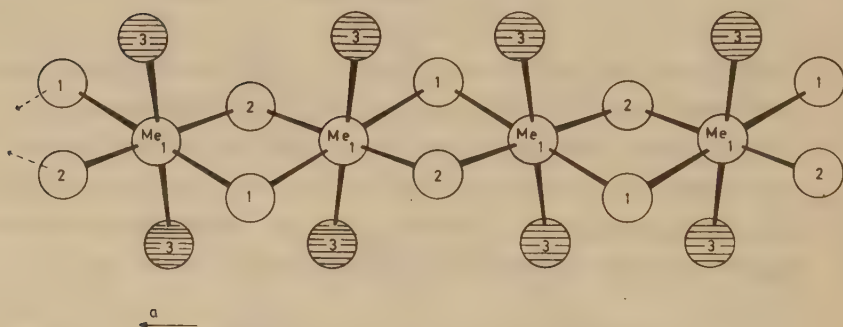


Abb. 14: Kette aus Me(1)-Oktaedern im Mg_2SiO_4 .

Diese durchstechen mit dem Me(1)-Atom die (100) Fläche an den Punkten $y = 0, z = 0$ und $y = 0,5, z = 0,5$.

In Tab. 35. sind die wichtigsten Abstände und Winkel der Me(1)-Oktaeder zusammengestellt.

Tab. 35: Abstände und Winkel der Me(1)-Oktaeder im Mg_2SiO_4 .

Abstand	(Å)	Winkel	(Grad)
Me(1)-O(1)	2.082	O(1)-Me(1)-O(2)	86.56
Me(1)-O(2)	2.068	O(1)-Me(1)-O(2)	93.44
Me(1)-O(3)	2.131	O(1)-Me(1)-O(3)	85.12
		O(1)-Me(1)-O(3)	94.88
O(1)-O(2)	2.845	O(2)-Me(1)-O(3)	74.96
O(1)-O(2)	3.021	O(2)-Me(1)-O(3)	105.04
O(1)-O(3)	2.849		
O(1)-O(3)	3.108		
O(2)-O(3)	2.556		
O(2)-O(3)	3.332		
O(3)-O(3)	2.593	Me(1)-O(1)-Me'(1)	91.76 zwischen
O(3)-O(3)	3.384	Me(1)-O(2)-Me'(1)	92.51 zwei Bau-
		O(3)-Me(1)-Me'(1)	84.67 steinen

b. Die Me(2)-Oktaeder

Die Me(2)-Oktaeder haben die Lagesymmetrie C_s . Es ist nur noch eine Spiegelebene als Symmetrieelement vorhanden. Auch diese Oktaeder werden durch die Atome O(1), O(2) und O(3) gebildet. Sie sind lockerer als die Me(1)-Atome gepackt, da sie nur über gemeinsame Ecken (O(3)-Atome) zu einem zweidimensionalen Netz verbunden sind (Abb. 15.).

Die Projektionsebene dieser Darstellung ist gegen die (010)-Ebene leicht geneigt. Deshalb sind die Spiegelebenen nicht auf den ersten Blick erkennbar. Sie laufen durch die Schwerpunkte der Sauerstoffatome O(1) und O(2) sowie durch die in den Oktaederzentren liegenden Me(2)-Atome.

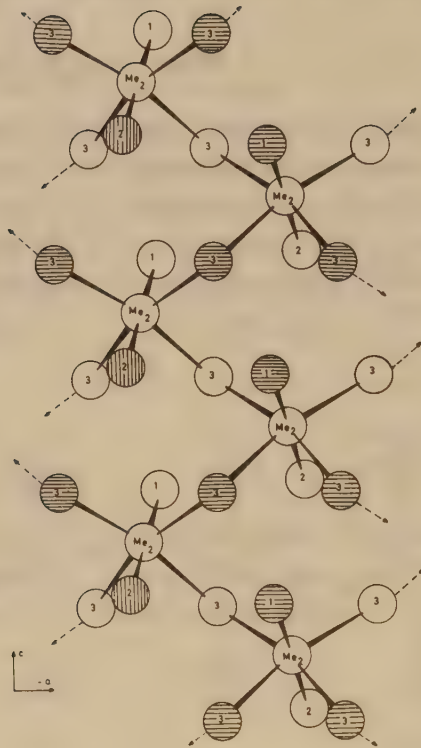


Abb. 15: Verknüpfung der $\text{Me}(2)$ -Oktaeder im Mg_2SiO_4 .

In Tab. 36. sind die Abstände und Winkel der $\text{Me}(2)$ -Oktaeder angegeben.

Tab. 36: Abstände und Winkel in den Me(2)-Oktaedern. Mg_2SiO_4 Parameter.

Abstände	(Å)	Winkel	(Grad)
Me(2)-O(1)	2.180	O(1)-Me(2)-O(3)	80.94
Me(2)-O(2)	2.046	O(1)-Me(2)-O(3)	90.78
Me(2)-O(3)	2.211	O(2)-Me(2)-O(3)	96.72
Me(2)-O(3)	2.066	O(2)-Me(2)-O(3)	90.89
O(1)-O(3)	2.849	O(3)-Me(2)-O(3)	71.79
O(1)-O(3)	3.024	O(3)-Me(2)-O(3)	88.73
O(2)-O(3)	2.930	O(3)-Me(2)-O(3)	109.97
O(2)-O(3)	3.183		
O(3)-O(3)	2.992		
O(3)-O(3)	3.384		

Das eckenverknüpfte O(3)-Atom sitzt unsymmetrisch zwischen den beiden Me(2)-Atomen. Der Unterschied zwischen den beiden Bindungslängen Me(2)-O(3) (2.211 und 2.066 Å) beträgt 0.145 Å. In einer idealisierten, hexagonal dichtesten Packung würde man einen Me(2)-O(3)-Me'(2)-Winkel von 132 Grad erwarten. Er beträgt hier 128.92 Grad.

Bezogen auf die Lage der Me(2)-Atome kann für das Netz der Me(2)-Oktaeder eine "Wellung" definiert werden. Wie in Abb. 16. gezeigt wird, entspricht die "Wellenlänge" der "Wellung" dem Abstand eines Me(2)-Atoms (Me_2) zum übernächsten Me(2)-Atom (Me_2') in Richtung der a-Achse. Der Betrag dieses Abstandes entspricht der a-Achse. Die "Amplitude" ist der Betrag um den zwei benachbarte Me(2)-Atome (Me_2 und Me_2') gegenseitig in Richtung der b-Achse verschoben sind. Der "Wellwinkel" (= β) entspricht der Abweichung des Winkels Me_2 - Me_2' - Me_2'' von 180 Grad.

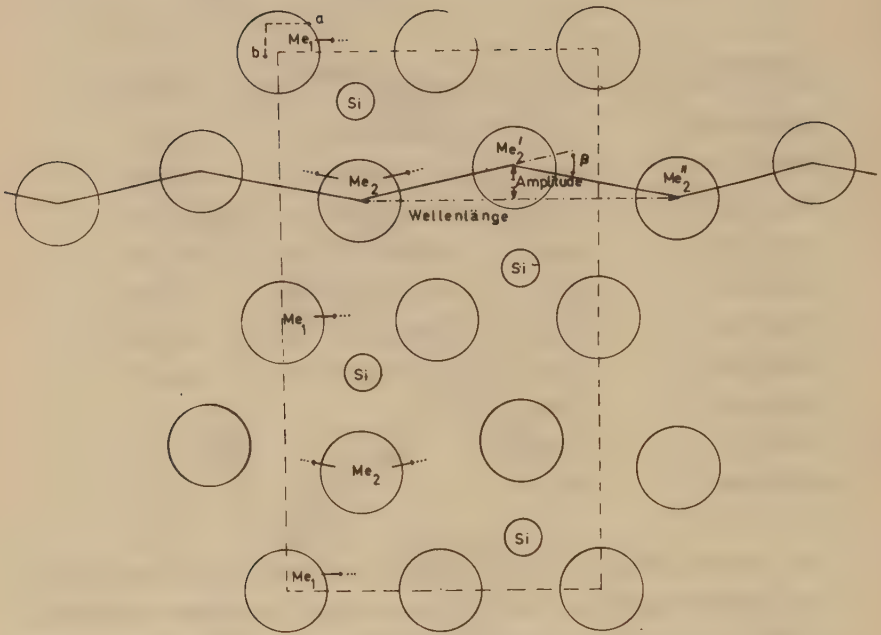


Abb. 16: Definition der "Wellung" eines Netzes aus Me(2)-Oktaedern.

Für das Mg_2SiO_4 -Gitter sind diese Parameter der "Wellung" in Tab. 37. angegeben.

Tab. 37: Parameter der "Wellung" des Me(2)-Oktaedernetzes. (Mg_2SiO_4)

"Amplitude"	"Wellenlänge"	"Wellwinkel" = β
0.280 (Å)	5.977 (Å)	21.2 (Grad)

4.3. Die Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder mit den $\text{Me}(1)$ -Oktaedern

Die Abb. 17. zeigt die Verknüpfung der $\text{Me}(1)$ -Oktaederketten mit den SiO_4 -Tetraedern. Jeder Oktaeder hat mit einem SiO_4 -Tetraeder jeweils eine Kante und mit einem zweiten das in der Tetraederspitze liegende O(1)-Atom gemeinsam. Zwei benachbarte Oktaeder bilden mit ihren Spitzen (O(3)-Atome) eine Tetraederkante.

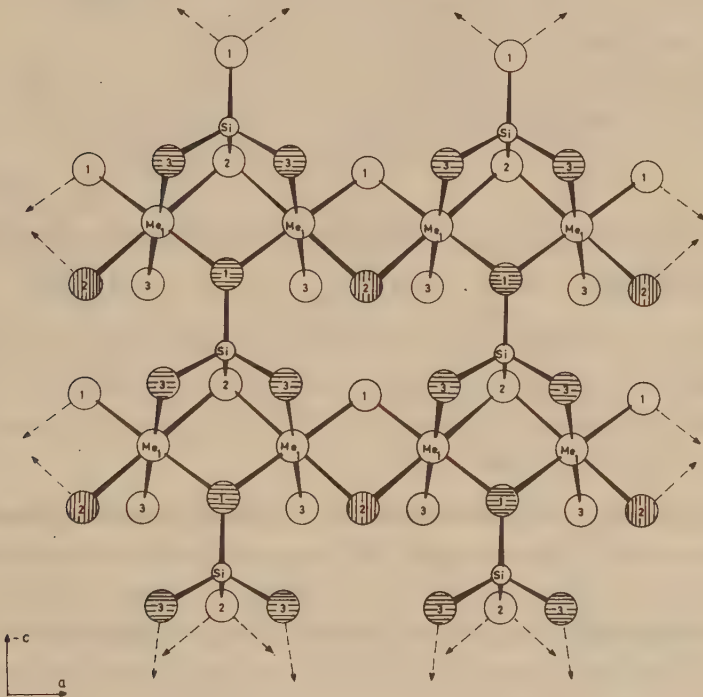


Abb. 17: Kombination der SiO_4 -Tetraeder mit den Ketten aus $\text{Me}(1)$ -Oktaedern im Mg_2SiO_4 (Projektion auf (010)).

Diese Art der Verknüpfung eines Tetraeders mit jeweils verschiedenen Oktaedern führt dazu, daß außer dem Symmetriezentrum alle weiteren

Symmetrieelemente der Oktaeder verloren gehen.

In Tab. 38. sind die Winkel zwischen den beiden Bausteinen angegeben. Zum Vergleich sind die Winkel in einem idealisierten Olivingitter mit hexagonal dichtester Kugelpackung mitangeführt.

Tab. 38: Si(1)-O(i)-Me(1) Winkel im Olivingitter (Mg_2SiO_4 -Parameter).

Winkel	Olivingitter	ideales Gitter	$ \Delta $ (Grad)
Si(1)-O(1)-Me(1)	122.81	125	2.19
Si(1)-O(2)-Me(1)	92.02	79	13.02
Si(1)-O(3)-Me(1)	90.37	79	11.37

4.4. Die Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder und Me(1)-Oktaeder mit den Netzen aus Me(2)-Oktaedern

Um die Verknüpfung der Me(2)-Oktaeder mit den übrigen Bausteinen des Gitters zu verdeutlichen, wurde in Abb. 18. die unmittelbare Umgebung eines Me(2)-Oktaeders dargestellt. Die direkt an das Me(2)-Atom gebundenen O-Atome sind schraffiert.

Die beiden sich in Richtung der b-Achse gegenüberliegenden Dreiecksflächen des Me(2)-Oktaeders mit den Atomen O(1), O(3), O(3) (= Fläche I) und O(2), O'(3), O'(3) (2', 3', 3' = Fläche II) werden durch die Verknüpfung verschieden verzerrt. Die Fläche I hat eine gemeinsame Kante mit einem SiO_4 -Tetraeder (O(3)-O(3)) und zwei Me(1)-Oktaedern (O(1)-O(3)). Die beiden O'(3)-Atome der Fläche II werden mit zwei benachbarten Me(1)-Oktaedern geteilt. Während das Si-Atom auf die O(3)-O(3) Kante der Fläche I kontrahierend wirkt, wird die O'(3)-O'(3) Kante der Fläche II aufgeweitet, da die beiden O'(3) Atome jeweils zu verschiedenen SiO_4 -Tetraedern gehören.

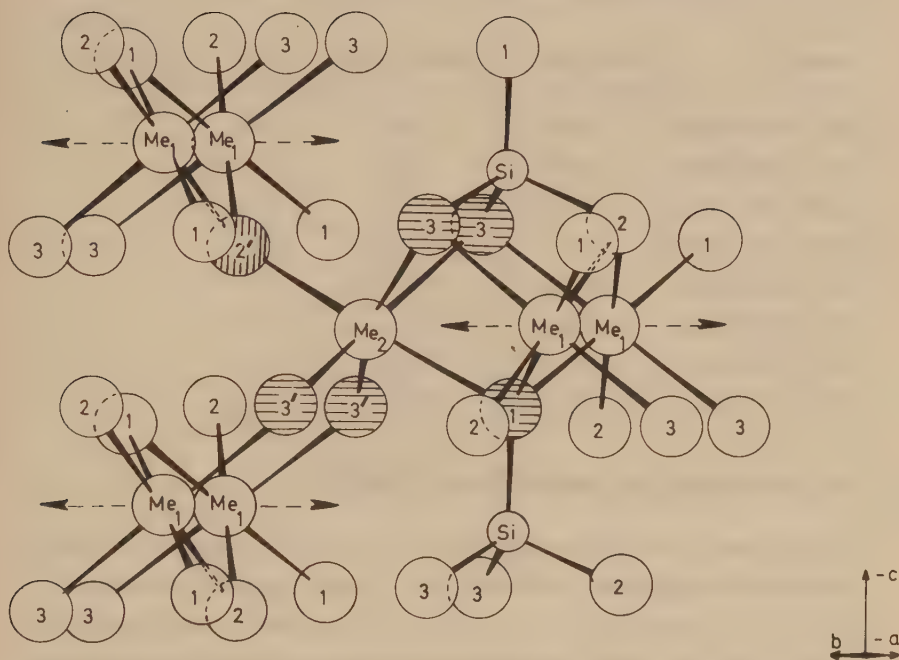


Abb. 18: Verknüpfung eines $\text{Me}(2)$ -Oktaeders mit den SiO_4 -Tetraedern und $\text{Me}(1)$ -Oktaedern.

In Tab. 39. sind weitere Winkel zwischen den Bausteinen angegeben. Zum Vergleich sind wieder die Winkel für ein idealisiertes, dichtest gepacktes Olivingitter mitangeführt.

Tab. 39: Me(1)-O(i)-Me(2) und Si(1)-O(i)-Me(2) Winkel im Olivingitter
(Mg₂SiO₄-Parameter)

Winkel	Olivingitter	ideales Gitter	\Delta	(Grad)
Me(1)-O(1)-Me(2)	97.30	90	7.3	
Me(1)-O(2)-Me(2)	124.27	132	7.73	
Me(1)-O(3)-Me(2)	94.92	90	4.92	
Me(1)-O(3)-Me(2)	117.26	132	14.74	
Si(1)-O(1)-Me(2)	118.37	125	6.63	
Si(1)-O(2)-Me(2)	122.54	125	2.46	
Si(1)-O(3)-Me(2)	124.14	125	0.86	
Si(1)-O(3)-Me(2)	91.64	79	12.64	

4.5. Die Verzerrungen der Bausteine im Olivingitter

In den bisher gezeigten Ausschnitten des Olivingitters standen die geometrischen Gesichtspunkte im Vordergrund. Im vorliegenden Abschnitt werden die Verzerrungen vom chemischen Standpunkt aus betrachtet. Dazu ist in Abb. 19. noch einmal die unmittelbare Verknüpfung der drei Bausteine dargestellt. Das gestrichelt gezeichnete O(1)-Atom oberhalb der Zeichenebene ist mit dem darunter liegenden Si-Atom verbunden, gehört aber nicht zu der Koordinationssphäre der beiden gezeichneten Oktaeder.

Die Atome O(2), O(3), O(3) bilden die Basisfläche des SiO₄-Tetraeders. Der Me(1)-Oktaeder hat mit dieser Fläche in den Atomen O(2)-O(3) eine gemeinsame Kante. Zwei O(3)-Atome der Fläche bilden eine gemeinsame Kante zwischen Me(2)-Oktaeder und SiO₄-Tetraeder. Die O-Si-O Winkel (O(3)-Si-O(3) mit 104,76° und O(3)-Si-O(2) mit 101,83°) stellen deshalb einen Kompromiß zwischen dem O-Si-O Winkel eines unverzerrten Tetraeders (109,47°) und dem O-Me-O Winkel eines unverzerrten Oktaeders (90°) dar.

Die experimentellen Daten zeigen, daß die O-Si-O Winkel wesentlich schwächer verzerrt sind als die O-Me-O Winkel. Dies weist daraufhin, daß der

hohe Kovalenzanteil der Si-O Bindung der Verzerrung am stärksten entgegenwirkt und damit die größere Verzerrung der O-Me-O Winkel bestimmt.

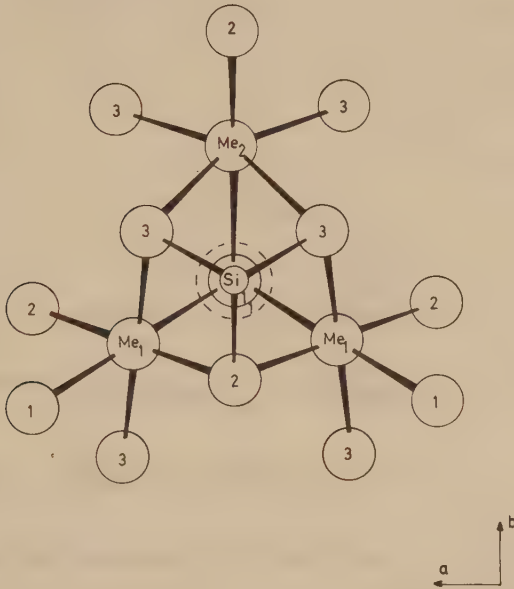


Abb. 19: Verknüpfung der drei Olivinbausteine

Die Si-O Bindungen innerhalb des Tetraeders sind unterschiedlich lang. Man sollte erwarten, daß die Winkel O-Si-O umso größer sind, je kürzer die jeweiligen Si-O Bindungen sind. Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß der O-Si-O Winkel umsomehr vom Tetraederwinkel nach oben abweichen sollte, je höher der Bindungsgrad ist. Für die langen Si-O Bindungen sollten dann die Winkel kleiner als 109,47 Grad sein. Dies stimmt tatsächlich mit den experimentellen Werten überein. Allerdings findet man keine einfache lineare Beziehung zwischen dem O-Si-O Winkel und den beiden einschließenden Vektoren bzw. deren Mittelwert.

Man kann den Zusammenhang zwischen den Winkeln($\alpha_1 \dots \alpha_4$) und den

Abständen (Si-O(1), Si-O(2), Si-O(3)) durch ein Gleichungssystem

$$\alpha_1 = w_1 r_1 + w_3 r_3 \quad \text{a.}$$

$$\alpha_2 = w_1 r_1 + w_2 r_2 \quad \text{b.}$$

$$\alpha_3 = w_3 r_3 + w_3 r_3 \quad \text{c.}$$

$$\alpha_4 = w_2 r_2 + w_3 r_3 \quad \text{d.}$$

Gl. 19.

(a. - d.)

darstellen.

Dabei bedeuten: $\alpha_1 = \text{O(1)-Si-O(3)}$; $\alpha_2 = \text{O(1)-Si-O(2)}$; (Grad)

$\alpha_3 = \text{O(3)-Si-O(3)}$; $\alpha_4 = \text{O(2)-Si-O(3)}$;

$r_1 = \text{Si-O(1)}$; $r_2 = \text{Si-O(2)}$; $r_3 = \text{Si-O(3)}$ (Å)

Die Koeffizienten w_i ($i = 1, 2, 3$) stellen den Zusammenhang zwischen Winkeln und Abständen her.

Diese Gleichungen lassen sich für alle Olivine lösen. Trägt man die einzelnen w_i -Werte gegen die Bindungslängen r_i auf, so erhält man den in Abb. 20 dargestellten nichtlinearen Verlauf der Kurve.

Die Mittelwerte (in Abb. 20. ausgezeichnet dargestellt) sind in Tab. 40 zusammengestellt.

Tab. 40: Mittelwerte der Si-O(i) Abstände und Gewichte w_i (Gl. 19)

Si-O(i)	(Å)	w_i (Grad/Å)
Si-O(1)	1.621	38.9
Si-O(2)	1.656	30.1
Si-O(3)	1.640	32.0

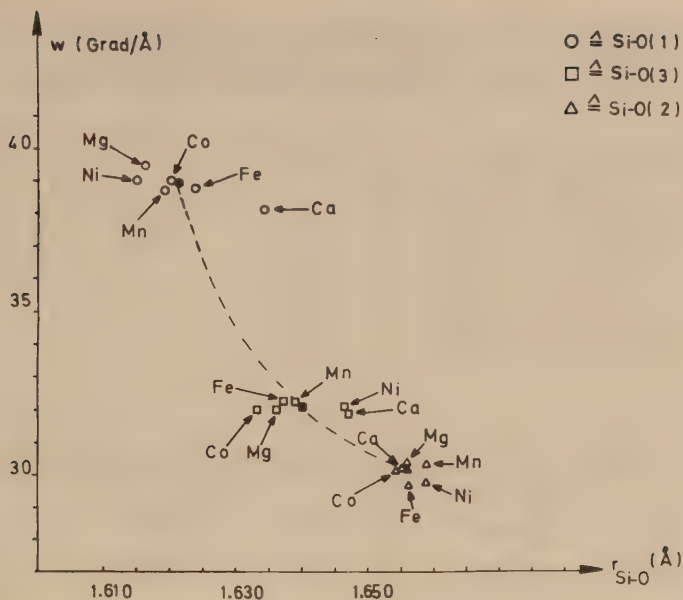


Abb. 20: Korrelation von w_i und r_i (Gl. 19)

Neben diesem Zusammenhang zwischen den Winkeln und Bindungslängen sind auch die Absolutbeträge der Si-O Bindungen von Interesse. Es fällt auf, daß ähnliche Relationen wie die der Si-O Bindungslängen $\text{Si-O}(1) <$

$\text{Si-O}(3) < \text{Si-O}(2)$ auch in den Anionen der Verbindungen K_2AO_4 ($A = \text{S, Cr, Mn, Se}$), die im β K_2SO_4 -Typ kristallisieren, existieren.

Dieser Strukturtyp unterscheidet sich vom Olivingitter hauptsächlich durch die Lage der Kationen K^+ . Wie aus Tab. 41 ersichtlich, unterscheidet sich der A-O(1) Bindungsabstand zumeist nur wenig vom A-O(3) Abstand, während der A-O(2) Abstand meistens deutlich größer ist. Daß die Winkel ($A = \text{Cr, S}$) sich nur wenig unterscheiden kann mit einem höheren Bindungsgrad der Cr-O bzw. S-O Bindung erklärt werden. Dieser höhere Bindungsgrad rechtfertigt auch keinen direkten Vergleich zwischen Bindungslänge und Bindungswinkel.

Tab. 41: Abstände A-O und Winkel A-O-A in Verbindungen des β K_2SO_4 -Typs (23). Standardabweichungen in Klammern.

A	A-O(1)	A-O(2)	A-O(3)	(Å)
Cr	1.636(3)	1.651(2)	1.643(3)	
S	1.459(4)	1.473(4)	1.472(5)	
Mn	1.633(5)	1.660(5)	1.648(5)	
Se	1.622(16)	1.626(9)	1.628(6)	

A	O(1)-A-O(3)	O(1)-A-O(2)	O(3)-A-O(3)	O(2)-A-O(3)	(Grad)
Cr	109.9	110.2	109.6	108.7	
S	109.6	110.0	109.6	109.1	

Wie problematisch diese Betrachtung ist, zeigen die Überlegungen von J.A. McGinnety zu den A-O Bindungslängen der im β K_2SO_4 -Typ kristallisierenden K_2AO_4 -Verbindungen (23). Danach lassen sich alle Unterschiede in den A-O Bindungslängen durch elektrostatische Wechselwirkungen befriedigend deuten, wenn man alle elektrostatischen Einflüsse bis zu einem Abstand von 30 bis 40 Å von der betrachteten Bindung aufsummiert. Wie weit solche Überlegungen auch auf die Olivine anwendbar sind, wurde noch nicht geprüft.

4.6. Die Temperaturschwingungen der Atome im Olivingitter

Auf der Basis der in Tab. 27. angeführten anisotropen Temperaturfaktoren wurden die Halbachsen der Ellipsoide ($\bar{u}_1$, $\bar{u}_2$, $\bar{u}_3$) und deren Orientierung zu den kristallographischen Achsen (a, b, c) bestimmt (Tab. 42.).

Tab. 42: Achsen der thermischen Ellipsoide und deren Orientierung zu den kristallographischen Achsen.

Atom	Länge ($\text{\AA}$)	Winkel der Halbachsen zu:			$V_{\text{Ellipsoide}} \cdot 10^3$
		a	b	c (Grad)	
Mg(1)	$\bar{u}_1$ 0.0634	7.2	84.2	85.8	5.9
	$\bar{u}_2$ 0.1345	94.8	83.5	8.1	
	$\bar{u}_3$ 0.1646	84.7	171.3	83.1	
Mg(2)	$\bar{u}_1$ 0.0722	0.0	90.0	90.0	5.9
	$\bar{u}_2$ 0.1351	90.0	169.9	79.9	
	$\bar{u}_3$ 0.1452	90.0	79.9	10.1	
Si(1)	$\bar{u}_1$ 0.0500	0.0	90.0	90.0	1.6
	$\bar{u}_2$ 0.0748	90.0	91.1	1.1	
	$\bar{u}_3$ 0.1026	90.0	178.9	91.1	
O(1)	$\bar{u}_1$ 0.0728	0.0	90.0	90.0	6.0
	$\bar{u}_2$ 0.1197	90.0	92.2	2.2	
	$\bar{u}_3$ 0.1643	90.0	177.8	92.2	
O(2)	$\bar{u}_1$ 0.0745	0.0	90.0	90.0	5.9
	$\bar{u}_2$ 0.1296	90.0	173.9	96.1	
	$\bar{u}_3$ 0.1465	90.0	96.1	6.1	
O(3)	$\bar{u}_1$ 0.0680	7.0	96.8	88.1	6.5
	$\bar{u}_2$ 0.1436	92.9	98.5	8.9	
	$\bar{u}_3$ 0.1596	96.4	169.1	98.8	

Berechnet man aus den drei Halbachsen die Schwerpunktsvolumina so zeigt ein Vergleich, daß die Si-Ellipsoide um etwa 73 % kleiner sind als

die der anderen Atome. Die Volumina der Mg- und O-Ellipsoide sind etwa gleich groß, unterscheiden sich aber je nach Punktlage teilweise erheblich in der Orientierung und in der Verzerrung, was aus einem Vergleich der Halbachsen hervorgeht. Die jeweils kleinste Halbachse ($\bar{u}_1$) liegt weitgehend parallel zur a-Achse. Die beiden anderen Halbachsen ($\bar{u}_2$ und $\bar{u}_3$) sind - abgesehen von den Ellipsoiden des O(1)- und des Si-Atoms - im Betrag fast gleich groß und weitgehend parallel zur b- bzw. c-Achse gerichtet.

Vom chemischen Standpunkt aus sollte man erwarten, daß die Orientierung und Verzerrung der Ellipsoide von den Bindungsrichtungen und Bindungsabständen abhängt. Den größten Bindungsgrad im Olivingitter hat die Si-O Bindung. Es erscheint deshalb chemisch sinnvoll, die Verzerrung der Ellipsoide auf die SiO_4 -Tetraeder zu beziehen. Abb. 21. zeigt einen SiO_4 -Tetraeder und die Auslenkungsellipsoide aus verschiedenen Perspektiven.

Bei den Atomen Si und O(1) ist eine Temperaturschwingung senkrecht zu der Si-O(1) Bindungsrichtung und parallel zur Basisfläche (O(2), O(3), O(3)) in Richtung des O(2)-Atoms besonders stark ausgeprägt. Die Ellipsoide der beiden O(3)-Atome zeigen ebenfalls den Einfluß des Si-Atoms. Durch die Kontraktion der Basisfläche (vergl. Abb. 12) liegt ihre kleinste Halbachse etwa in Richtung der O(3)-O(3) Verbindungslinie. Die beiden anderen, etwa gleich großen Halbachsen, stehen senkrecht zu dieser Verbindungslinie. Die O(3)-Atome schwingen deshalb bevorzugt parallel zur Si-O(2) Richtung und senkrecht aus der Basisfläche heraus. Die kleinste Halbachse des O(2)-Ellipsoids liegt ebenfalls parallel zur a-Achse während die größte etwa senkrecht zur Si-O(2) Bindungsrichtung steht.

Zur Deutung der Verzerrungen kann man das Modell eines einfachen Potentialfeldes heranziehen. In einem isolierten SiO_4^{4-} Anion - ohne Einwirkung eines Kristallfeldes - würden die Atome um ihre Gleichgewichtslage schwingen, ohne daß sich im zeitlichen Mittel die Verzerrung der Schwingungsellipsoide unterscheidet. Im Olivingitter wirken aber auf die Si-O

Bindungen Kristallkräfte unterschiedlicher Stärke, die zu einer Verkürzung der Bindungen führen.

Die Relation der Si-O Abstände:

$$\text{Si-O}(1) < \text{Si-O}(3) < \text{Si-O}(2)$$

zeigt, daß die Si-O(1) Bindung durch die Kristallkräfte am stärksten verkürzt wird. Der größte Potentialanstieg ist deshalb auf der Verbindungs-
linie Si-O(1) zu erwarten. Tatsächlich schwingen die beiden Atome bevorzugt senkrecht zur Bindung Si-O(1) mit einer leichten asymmetrischen Verschiebung in Richtung auf O(2) zu, d. h. bevorzugt in die Richtung des kleinsten Potentialanstiegs.

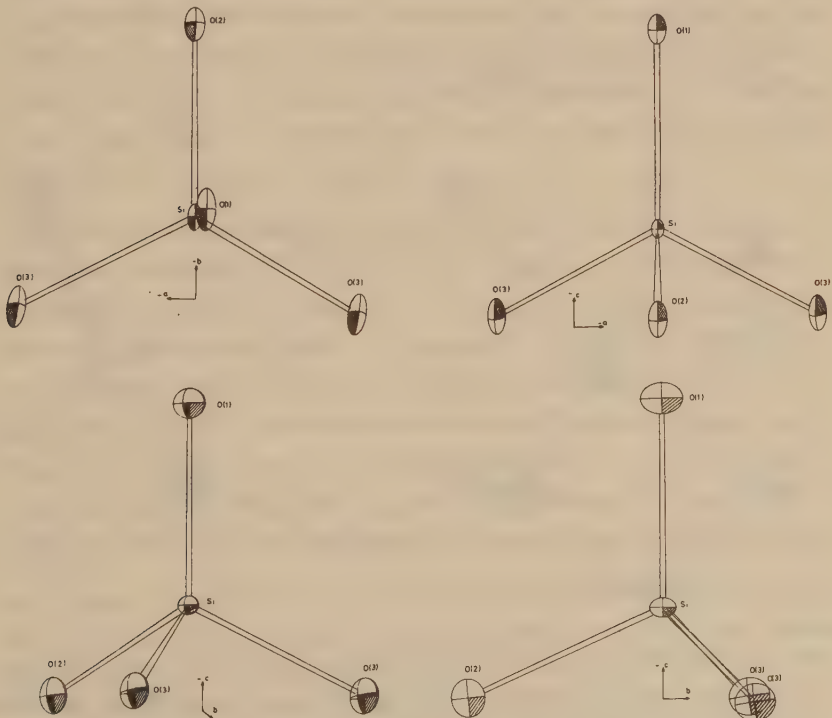


Abb. 21: Anisotrope Temperaturschwingungen des SiO_4 -Tetraeders im Mg_2SiO_4 -Gitter

Nach ähnlichen Überlegungen lassen sich die Verzerrungen der beiden MgO_6 -Oktaeder deuten. Wie bei dem SiO_4 -Tetraeder sind hier die Ellipsoide der zentralen Mg-Atome und der kürzestentfernten Sauerstoffatome zueinander parallel gerichtet und wieder weitgehend senkrecht zur Bindungsrichtung verzerrt.

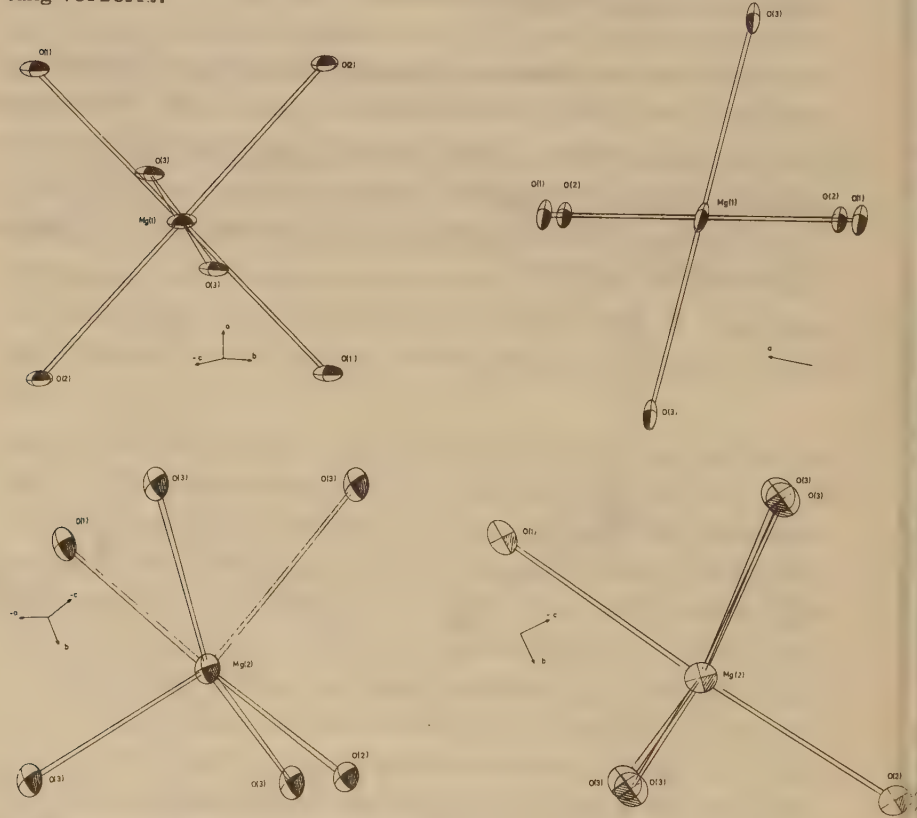


Abb. 22: Anisotrope Temperaturschwingungen der MgO_6 -Oktaeder im Olivingitter

Im einzelnen fällt auf, daß das Ellipsoid des Mg(1)-Atoms den O(1)- und O(2)-Ellipsoiden in Größe und Gestalt entspricht. Beide Atome haben etwa den gleichen Abstand zum Mg(1)-Atom. Die beiden Halbachsen $\bar{u}_2$ und $\bar{u}_3$ des Mg(1)-Ellipsoiden liegen so, daß das Mg(1)-Atom bevorzugt aus der

Ebene O(1), O(1), O(2), O(2) herausschwingt und eine etwa gleiche Auslenkung parallel zur kürzeren O(1)-O(2)-Kante aufweist. Demgegenüber schwingt das Mg(2)-Atom bevorzugt aus der Ebene der Atome O(2), O(3), O(3) heraus, die einen vergleichbaren Abstand zum Mg(2)-Atom haben.

4.7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Diskussion der asymmetrischen Temperaturfaktoren hat gezeigt, daß die mittleren Auslenkungen der Atome mit chemischen Vorstellungen in Einklang gebracht werden können. Da man sich mit den Aussagen jedoch am Rande der experimentellen Fehlergrenzen bewegt, bedarf es noch weiterer Untersuchungen um festzustellen, ob auch andere Methoden zu vergleichbaren Aussagen kommen. Es läßt sich nicht ausschließen, daß die erwähnten Verzerrungen der Ellipsoide zufällig und durch systematische Fehler bedingt sind. So wurde schon darauf hingewiesen, daß systematische Fehler bei der Intensitätsmessung die anisotropen Temperaturfaktoren erheblich verzerren können.

Ein falsches Verzerrungsbild würde auch entstehen, wenn die SiO_4 -Tetraeder unterschiedliche Temperaturschwingungen ausführen würden. Die Verzerrungen der Ellipsoide würden dann der Überlagerung der mittleren Auslenkungen der Atome der verschiedenen Ellipsoide entsprechen. Es wäre auch denkbar, daß eine statistische Auslenkung der SiO_4 -Tetraeder aus der Schwerpunktslage, die eine Folge der Darstellungsbedingungen der Einkristalle sein könnte, eingefroren wird. Da der Röntgenstrahl mittelt, würde eine zu große Temperaturschwingung vorge-
täuscht werden.

Es erschiene wünschenswert mit anderen Methoden zu untersuchen ob eine derartige Interpretation der Temperaturschwingungen der Atome zulässig ist. Als solche Methoden bieten sich an:

- a. Die Neutronenbeugung mit deren Hilfe sich die mittlere Auslenkung der Atome wesentlich genauer bestimmen läßt, da die Neutronen direkt am

Kern gestreut werden und eine Reihe systematischer Fehler, bedingt durch die Elektronenhülle, wegfallen.

- b. Eine verfeinerte Analyse der Gitterschwingungen aus den Raman-spektren sollte zeigen, daß die Deformationskraftkonstante mit zunehmender Länge der Si-O Bindung abnimmt.

5. Der Einfluß der Kationen auf die Struktur des Olivingitters

Für die bisherigen Überlegungen waren als numerische Werte nur die des Mg_2SiO_4 -Gitters herangezogen worden. Für das vorliegende Kapitel sollen nunmehr die Werte aller Olivine einbezogen werden.

5.1. Das Elementarzellenvolumen der Olivine

Das Elementarzellenvolumen der Olivine und der Ionenradius der Kationen Me^{2+} sind eindeutig korreliert (Abb. 23.).

Man kann die Beziehung dazu verwenden, den Kationenradius von Cr^{2+} zu ermitteln, für den sich in den Lehrbüchern der Kristallchemie keine Angaben finden. Die Achsen und das Elementarzellenvolumen von Cr_2SiO_4 ($a = 6.02(4)$, $b = 10.31(8)$, $c = 4.83(4)$ Å $V_{\text{Zelle}} = 299.8$ Å³) konnten mit den in der Literatur angegebenen Netzebenenabständen (25) berechnet werden. Dem Elementarzellenvolumen von 299.8 Å³ entspricht nach der Abb. 23. ein Ionenradius des oktaedrisch koordinierten Cr^{2+} von 0.82 Å. Dieser Wert basiert auf einem Ionenradius von 1.32 für O^{2-} .

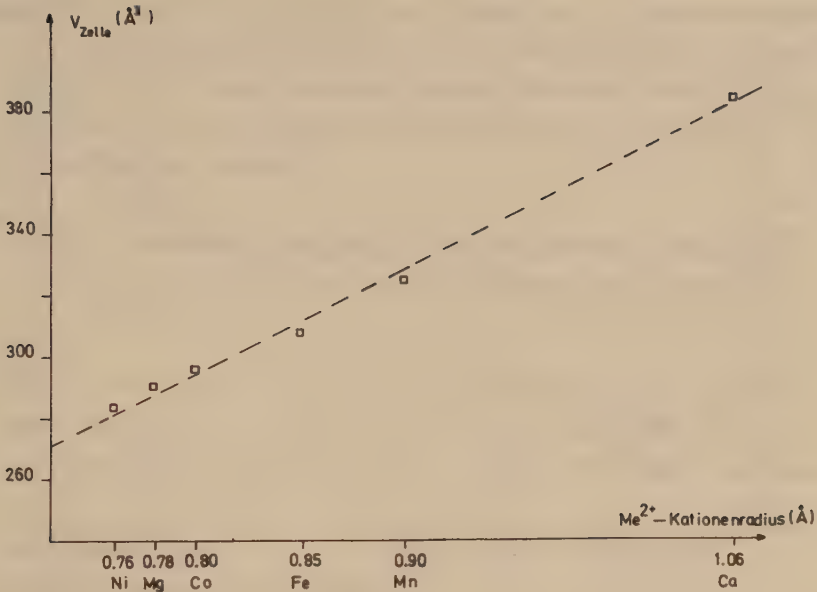


Abb. 23: Zusammenhang zwischen Elementarzellenvolumen der Olivine und den Ionenradien der Kationen Me^{2+} . Ionenradien nach (24).

Die Korrelation der Achsen und Kationenradien ist in Abb. 24. dargestellt. Alle Achsen steigen linear mit dem Kationenradius an. Die Steigung ist am geringsten für die c-Achse. Für die a- und b-Achse ist sie ähnlich.

Die unterschiedliche Änderung der Achsen läßt sich aus den Verknüppungsprinzipien verstehen. Eine Vergrößerung der $\text{Me}(1)$ - und $\text{Me}(2)$ -Kationenradien wirkt sich nur wenig in Richtung der c-Achse aus, da dabei die Tetraederbasisfläche mit den Atomen O(2), O(3), O(3) aufgeweitet werden müßte. Dem steht der hohe Bindungsgrad der Si-O Bindung im Wege. Die Kationenradien wirken sich dagegen besonders stark auf die a-Achse aus, denn entlang dieser Achse können sich die $\text{Me}(1)$ -Oktaeder ausdehnen. Dies hat zur Folge, daß sich die Achsen O(3)- $\text{Me}(1)$ -O(3) benachbarter Oktaeder mit wachsendem Kationenradius immer stärker gegeneinander neigen.

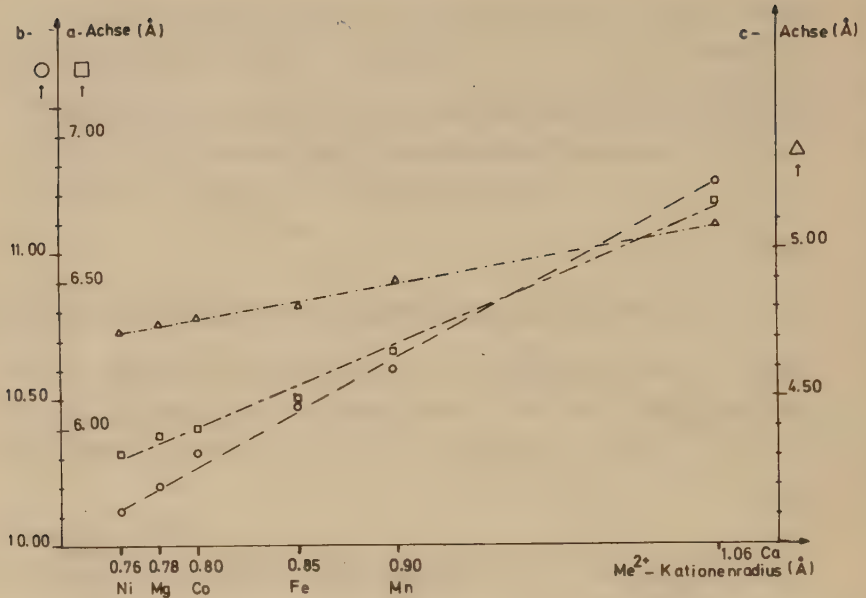


Abb. 24: Zusammenhang zwischen den Achsen der Olivine und den Ionenradien der Kationen Me^{2+} .

Die $\text{Me}(2)$ -Oktaeder können sich ebenfalls nicht in Richtung der c-Achse ausdehnen. Die gemeinsame Kante mit dem SiO_4 -Tetraeder (O(3)-O(3)) bedingt eine zusätzliche Einschränkung des Verzerrungsspielraums in Richtung der a-Achse. Das Netz aus $\text{Me}(2)$ -Oktaedern weicht aus, indem mit wachsendem Kationenradius die "Wellung" im Netz aus $\text{Me}(2)$ -Oktaedern größer wird. Dies hat auf die Änderung der b-Achse prozentual einen geringeren Einfluß als die Änderung der $\text{Me}(1)$ -Oktaeder auf die a-Achse.

5.2. Die Kompressibilität von Olivin

Auch die Kompressibilität des Olivingitters zeigt eine deutliche Anisotropie. Wie die in der Tab. 43. für einen Olivineinkristall der angenäherten Zusammensetzung $\text{Mg}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SiO}_4$ (26) angeführten Daten zeigen läßt sich

die hohe lineare Kompressibilität in Richtung der b-Achse aus der relativ lockeren Packung der Me(2)-Oktaeder verstehen. Der kleine Wert in Richtung der c-Achse zeigt wieder deutlich den Einfluß der Ketten aus SiO_4 -Tetraeder. Leider fehlen die Werte der unterschiedlichen Olivine zu einem systematischen Vergleich.

Tab. 43: Kompressibilitäten und Achsen eines Olivineinkristalles

$\text{Mg}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SiO}_4$. Aufstellung der Elementarzelle: Pmnb.

	a	b	c	
Zellkonstanten	5.985	10.21	4.755	(Å)
Lineare Kompressibilität	2.30	3.587	1.878	($10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$)

5.3. Bindungslängen und Bindungswinkel

α . Me(1)-Oktaeder

Wie die Werte in Tab. 44 und in Abb. 25 zeigen, lassen sich die Olivine bezüglich der Me(1)-O Abstände in zwei Gruppen einteilen.

- Bei Fe_2SiO_4 , Co_2SiO_4 und Ni_2SiO_4 sind die Me(1)-O(1) und Me(1)-O(2) Abstände gleich oder fast gleich. Die Me(1)-O(3) Abstände sind deutlich länger als die anderen Me-O Abstände. Vernachlässigt man die Winkelverzerrung, so entspräche dies einer tetragonalen Verzerrung des Me(1)-Oktaeder (Lagesymmetrie D_{4h}).
- Mg_2SiO_4 , γ Ca_2SiO_4 und Mn_2SiO_4 unterscheiden sich signifikant in den Me(1)-O(1) bzw. Me(1)-O(2) Bindungslängen. Die Me(1)-O(3) Bindungslänge ist wieder deutlich länger als die beiden anderen Bindungslängen.

Tab. 44: Abstände und Winkel der zentrosymmetrischen Me(1)-Oktaederkette.

a. Abstände (Å)	Mg ₂ SiO ₄	7 Ca ₂ SiO ₄	Mn ₂ SiO ₄	Fe ₂ SiO ₄	Co ₂ SiO ₄	Ni ₂ SiO ₄
Me(1)-O(1)	2.082	2.356	2.199	2.121	2.091	2.066
Me(1)-O(2)	2.068	2.311	2.168	2.126	2.090	2.068
Me(1)-O(3)	2.131	2.388	2.251	2.235	2.180	2.108
b. Winkel (Grad)	Mg ₂ SiO ₄	7 Ca ₂ SiO ₄	Mn ₂ SiO ₄	Fe ₂ SiO ₄	Co ₂ SiO ₄	Ni ₂ SiO ₄
Me(1) O(1) Me'(1)	91.8	91.7	90.6	91.8	91.7	91.3
Me(1) O(2) Me'(1)	92.5	94.0	92.4	91.6	91.8	91.3
O(3) Me(1) Me'(1)	84.7	80.8	82.3	84.3	84.5	85.2

In Abb. 25. ist dies graphisch dargestellt.

In der Gruppe a. fällt die relativ geringe Änderung des Me(1)-O(3) Abstandes beim Übergang von Mn₂SiO₄ zum Fe₂SiO₄ auf. Die Me(1)-O(1) Bindungslänge ändert sich andererseits stärker. Zum besseren Vergleich ist in der Abb. 25. die Änderung der Me-O Mittelwerte miteingezeichnet. Die geringsten Unterschiede in den Bindungslängen treten beim Ni₂SiO₄ auf.

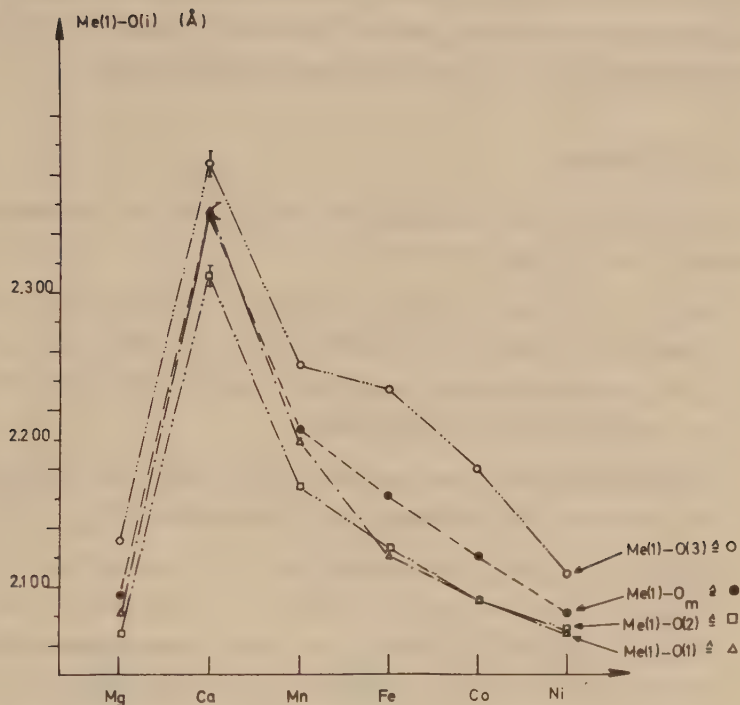


Abb. 25: Me(1)-O(i) Abstände. Die Mittelwerte (Me(1)-O_m) sind gestrichelt verbunden. Für γ Ca₂SiO₄ sind die Standardabweichungen der Bindungslängen eingezeichnet. Die Standardabweichungen der übrigen Me(1)-O(i) Bindungslängen entsprechen etwa dem halben Durchmesser der Kreise.

Die Winkel mit den O(1) bzw. O(2) Atomen liegen nahe bei 90° und zeigen keinen eindeutigen Einfluß der Kationengröße. Der dritte in der Tabelle angeführte Winkel Me(1)-O(3)-Me'(1) wird mit steigender Kationengröße deutlich kleiner. Anschaulich läßt sich dies so erklären, daß die O(3)-Atome durch Si-Atome verklammert werden (Abb. 17). Je größer der Me(1)-Kationenradius wird, desto weiter streben die Me(1)-Oktaeder auseinander.

Wegen des großen Bindungsgrades der Si-O Bindung führt dies zu einer zunehmenden Schrägstellung der O(3)-Me(1)-O(3) Achsen, die sich in benachbarten Oktaedern alternierend gegeneinander neigen.

β. Me(2)-Oktaeder

Auch die Me(2)-O Abstände lassen sich, wie die Tab. 45 und Abb. 26. zeigen, in zwei Gruppen einteilen.

- a. Mg_2SiO_4 , $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, Mn_2SiO_4 und Ni_2SiO_4 . Die Relation der Abstände entspricht der Folge: $\text{Me}(2)\text{-O}(2) \approx \text{Me}(2)\text{-O}(3) < \text{Me}(2)\text{-O}(1) \approx \text{Me}(2)\text{-O}(3)$. Ni_2SiO_4 nimmt allerdings insofern eine Sonderposition ein, als sich alle Abstände stärker unterscheiden.

Läßt man die Winkelverzerrung außer Acht, entspricht die Symmetrie des verzerrten Me(2)-Oktaeders der Lagesymmetrie D_{3d} .

- b. Fe_2SiO_4 und Co_2SiO_4 . Der kürzere Me(2)-O(3) Abstand nimmt vom Mn_2SiO_4 zum Fe_2SiO_4 hin viel schneller ab als die übrigen Me(2)-O Abstände. Beim Co_2SiO_4 ändert sich dieser Abstand gegenüber dem Fe_2SiO_4 kaum noch. Dies entspricht einer zusätzlichen Verzerrung des Me(2)-Oktaeders, da die angenäherte D_{3d} -Symmetrie verlorengeht.

Der größere Winkel O(3)-Me(2)-O(3) ist am deutlichsten mit dem Kationenradius korreliert, weil die O(3)-Atome zu zwei benachbarten Tetraederkanten gehören. Umgekehrt ändert sich der kleinere O(3)-Me(2)-O(3) Winkel nur wenig da die beiden O(3)-Atome zu einer Tetraederkante gehören.

Die Größe der Kationen Me^{2+} hat auch einen deutlichen Einfluß auf die "Wellung" des Netzes aus Me(2)-Oktaedern, wie dies der Betrag des "Wellwinkel" (Abb. 16) zeigt. Auch die "Amplitude" und die "Wellenlänge" der "Wellung" des Oktaedernetzes hängen von der Größe der Kationen Me^{2+} ab (Tab. 46.).

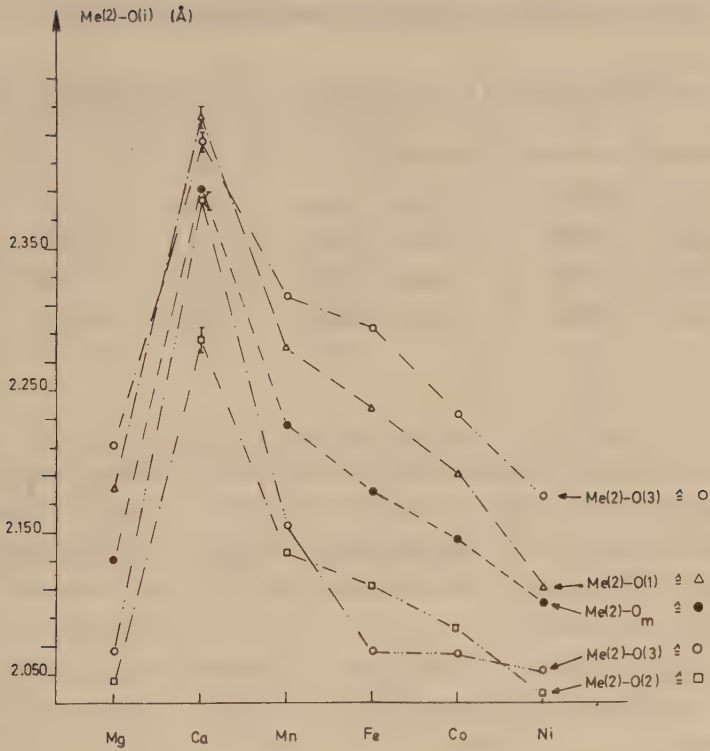
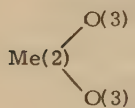
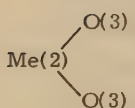
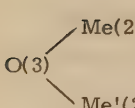


Abb. 26: Me(2)-O-Abstände. Die Mittelwerte sind gestrichelt verbunden.
Die Standardabweichungen der Me(2)-O(i) Bindungslängen sind entsprechend Abb. 25. eingezeichnet.

Tab. 45: Abstände und Winkel der Me(2)-Okttaederbausteine.

a. Abstände (Å)	Mg ₂ SiO ₄	γ Ca ₂ SiO ₄	Mn ₂ SiO ₄	Fe ₂ SiO ₄	Co ₂ SiO ₄	Ni ₂ SiO ₄
Me(2)-O(1)	2.180	2.442	2.280	2.238	2.191	2.110
Me(2)-O(2)	2.046	2.286	2.136	2.112	2.081	2.036
Me(2)-O(3)	2.211	2.426	2.317	2.295	2.234	2.175
Me(2)-O(3)	2.066	2.385	2.155	2.066	2.064	2.052

b. Winkel

(Grad)	Mg ₂ SiO ₄	γ Ca ₂ SiO ₄	Mn ₂ SiO ₄	Fe ₂ SiO ₄	Co ₂ SiO ₄	Ni ₂ SiO ₄
	71.8	65.2	68.4	69.2	70.7	73.6
	110.0	120.7	115.7	115.1	111.7	107.6
	128.9	125.8	128.3	128.8	128.9	129.2

Tab. 46: Parameter der "Wellung" des Netzes aus Me(2)-Oktaedern.

Olivin	"Amplitude" (Å)	"Wellwinkel" = β (Grad)	"Wellenlänge" (Å)
Mg ₂ SiO ₄	0.280	21.2	5.977
7 Ca ₂ SiO ₄	0.397	23.2	6.760
Mn ₂ SiO ₄	0.322	23.2	6.257
Fe ₂ SiO ₄	0.320	23.7	6.093
Co ₂ SiO ₄	0.272	21.0	6.003
Ni ₂ SiO ₄	0.240	18.5	5.917

7 Ca₂SiO₄, bei dem die drei Parameter einen großen Wert erreichen, liegt an der Grenze des Stabilitätsbereiches der Olivine und ist in dieser Struktur thermisch nicht sehr stabil. Das Gitter verzerrt sich beim Erhitzen so stark, daß die Olivinstruktur aufreißt und eine andere, nicht so dicht gepackte Struktur (β K₂SO₄) entsteht. In dieser haben die Ca-Atome eine höhere Koordinationszahl. Auf der anderen Seite ist die Ni₂SiO₄-Struktur sehr stabil, was sich z. B. in einem hohen Schmelzpunkt (1898 °C zum Vergleich Mn₂SiO₄: 1315 °C) ausdrückt.

In den O-O Kantenlängen der Olivine zeigt sich wieder die stabilisierende Wirkung der Si-O Bindung. Die O(3)-O(3) Abstände, die zu einem SiO₄-Tetraeder gehören, schwanken nur sehr wenig. Die O(1)-O(3) und O(1)-O(2) Kantenlängen dagegen zeigen wieder einen deutlichen Gang mit dem Kationenradius da die entsprechenden O-Atome zu verschiedenen SiO₄-Tetraedern gehören (Tab. 47.).

Tab. 47: O-O Kantenlängen der Olivine

Olivin	O(3)-O(3)	O(1)-O(3)	O(1)-O(2) (Å)
Mg ₂ SiO ₄	2.593	2.849	2.845
7 Ca ₂ SiO ₄	2.613	3.161	3.153
Mn ₂ SiO ₄	2.607	2.998	2.998
Fe ₂ SiO ₄	2.605	2.933	2.907
Co ₂ SiO ₄	2.587	2.886	2.869
Ni ₂ SiO ₄	2.607	2.814	2.853

II. Die Madelungenergien der Olivine

1. Einleitung

Die Berechnung der Madelungenergien basiert auf dem einfachsten Bindungsmodell des festen Zustandes, nämlich der Annahme von geladenen, punktförmigen Atomen. Um einen Zusammenhang zwischen den Madelungenergien und den experimentell aus dem Born-Haberschen Kreisprozeß zugänglichen Gitterenergien herzustellen wurden Korrekturfaktoren eingeführt.

$$U_g = U_m + U_{\text{born}} + U_{\text{corr}} \quad \text{Gl. 20.}$$

U_g ist die eigentliche Gitterenergie. U_m , die Madelungenergie, berücksichtigt nur die Coulombschen Kräfte zwischen den Ionen. U_{born} erfaßt die Bornsche Abstoßung der Elektronenhüllen und U_{corr} Effekte wie die Polarisierung der Ionen und die Nullpunktsenergie.

Bei der absoluten Berechnung ergeben sich allerdings erhebliche Schwierigkeiten. Schon die einfachste Näherungsformel zur Berechnung von U_g , die Born-Lande Formel

$$U_g = U_m (1-1/n) \quad \text{Gl. 21.}$$

setzt die Kenntnis einer Größe n voraus. Diese kann für isotrope Gitter aus der Kompressibilität abgeleitet werden. Bei weitergehenden Näherungen entspr. Gl. 20. erhöht sich der mathematische Aufwand beträchtlich (27). Genaue Berechnungen der Gitterenergien wurden daher bisher nur für wenige, parameterfreie Strukturen, z. B. NaCl, durchgeführt. Zusätzliche Schwierigkeiten ergeben sich bei anisotropen Gittern, wie z. B. dem der Olivine. So ist die Kompressibilität dieser Gitter eine richtungs-spezifische Größe. Der Faktor n in Gl. 21. ist aber nur für isotrope Gitter definiert. Wenn die Verzerrung des Gitters nicht zu groß ist, dann kann man noch in guter Näherung einen Wert für n angeben und die Gitter-

energie entspr. Gl. 21. näherungsweise berechnen.

Im Falle der Olivine, deren Gitter aus der Verzerrung einer hexagonal dichtesten Packung verstanden werden kann, erscheint dies sinnvoll. Allerdings ist n , mangels experimenteller Daten, nur größenordnungsmäßig anzugeben. Deshalb sollen zur Untersuchung der Frage, welche Faktoren Unterschiede in den Gitterenergien der Olivine bewirken, zunächst nur die Madelungenergien verglichen werden. Es wird dabei vorausgesetzt, daß sich die beiden Korrekturglieder in Gl. 20. für die Olivine nicht wesentlich unterscheiden. Diese Annahme ist bei so nahe verwandten Verbindungen, wie den Olivinen, innerhalb der Näherung gerechtfertigt.

2. Berechnung der Madelungenergien

Die übliche Gleichung zur Berechnung der Madelungenergie lautet:

$$U_m = - N_L \cdot M_f \frac{(z \cdot e)^2}{r_k}$$

Gl. 22.

N_L = Loschmidtsche Zahl

M_f = Madelungfaktor

e = Ladung des Elektrons

z = größter gemeinsamer Faktor der Ladungen

r_k = kürzester Abstand der Ionen.

In dieser Gleichung ist außer U_m lediglich der Madelungfaktor M_f unbekannt. Der Madelungfaktor ist eine reine Zahl, die für jedes Kristallgitter charakteristisch ist. Zur Bestimmung des Madelungfaktors und damit der Madelungenergie wurden mehrere Verfahren entwickelt (28). Für einfache Gitter haben sich auch Näherungsverfahren, z. B. das von Hoppe (29) als geeignet erwiesen.

Zur Berechnung der Madelungenergie komplizierterer Strukturen eignet sich eine Summationsgleichung, die von J. C. A. Boeyens programmiert

wurde, besser (30).

$$U_m = - \frac{N_L}{2D} \sum_{h=-N}^N \sum_{k=-N}^N \sum_{l=-N}^N \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^f \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad \text{Gl. 23.}$$

D = Konstante zur Dimensionierung

r_{ij} = Abstand zwischen den Ionen i und j

q_{ij} = Elektrostatische Ladungen der Ionen i und j

f = Anzahl der Ionen pro Formeleinheit (Olivin = 7)

c = Anzahl der Ionen pro Zelle (Olivin = 28)

N = Zahl die für die Konvergenz der Summation ausreicht (Olivin = 6)

hkl = Elementarzellen in den drei kristallographischen Richtungen. Die i-Atome werden aus der Zelle, die durch die laufenden hkl-Werte definiert ist, genommen, die j-Atome immer aus der Ursprungszelle.

Die Gleichung enthält direkt die Terme, die den paarweisen Wechselwirkungen zwischen den als Punktladungen betrachteten Ionen entsprechen. Alle Wechselwirkungen zwischen den Ionen einer Formeleinheit im Zentrum eines Blockes aus $(2N + 1)^3$ Elementarzellen werden nacheinander berechnet und aufsummiert.

Eine prinzipielle Schwierigkeit bei dieser Methode ist, daß sich während

der Summation bei Elementarzellen, die keine in ihren Ladungen ausgeglichenen Begrenzungsflächen haben, ein Oberflächendipol entwickelt, der die Berechnung verfälscht. So konvergiert die Summation für die CsCl Struktur bei $U_m = 5.602 \text{ Kcal/Mol}$ statt $U_m = -163.668 \text{ Kcal/Mol}$. Diese Schwierigkeit tritt auch bei den Olivinen auf, da das Me(1) Atom, das auf dem Ursprung, den Zellkanten und Flächenmitten der Elementarzelle sitzt, die Berechnung von U_m durch einen Oberflächendipol verfälscht. Um dies zu vermeiden, wird im letzten Zyklus der gesamte Block der Zellen, für welche die Coulombsche Wechselwirkung bereits summiert wurde, mit Evjen-Zellen eingehüllt und deren Beitrag mitaufsummiert. In einer Evjen-Zelle (31) werden alle Atome, die zu mehr als einer Elementarzelle gehören, auf alle identischen Lagen der Elementarzelle skaliert. Ionen auf Ecken, Kanten oder Flächen erscheinen z. B. auf 8, 4 oder zwei identischen Lagen der Zelle. Ihre Ladungen werden daher mit dem Faktor $1/8$, $1/4$ und $1/2$ skaliert. Bei der Summation addieren sich die Teilladungen zu ganzen Ladungen auf.

Um dieses Vorgehen zu verdeutlichen und um zu zeigen, daß bei $N = 6$ eine ausreichende Konvergenz der Summation erreicht wird, sind in Tab.48, die Ergebnisse der Summation für $\gamma \text{ Ca}_2\text{SiO}_4$ mit $N = 0$ bis $N = 10$ zusammengestellt. Die Änderungen von U_m bei $N = 6$ bis $N = 9$ betragen ca. 0.04 %. Nur die Einführung der Evjen-Korrektur mit $N = 10$ im letzten Zyklus bedingt noch eine Erhöhung von U_m um etwa 10 %.

Zwischen den Madelungfaktoren verschiedener Gittertypen bestehen Zusammenhänge. So kann man z. B. den Madelungfaktor jedes beliebigen Strukturtyps als Summe von Madelungfaktoren einfach-primitiver AB-Typen angeben (29). In der Literatur hat es sich deswegen eingebürgert, den Madelungfaktor zu berechnen. Die Kenntnisse einer Vielzahl von Madelungfaktoren gestattet auch eine Extrapolation auf die Stabilität unbekannter Gittertypen. Aus diesem Grund sind in Tab. 49, neben den Madelungenergien auch die Madelungfaktoren der untersuchten Olivine angegeben, ohne daß diese im Rahmen dieser Arbeit weiter verwendet werden.

Tab. 48: Berechnung der Madelungenergie für γ Ca₂SiO₄.

Anzahl der Zellen	N	U _m (Kcal/Mol)
1	0	- 4010.3
27	1	- 4962.3
125	2	- 4994.6
343	3	- 4998.7
729	4	- 4999.8
1331	5	- 5000.5
2197	6	- 5000.8
3375	7	- 5001.0
4913	8	- 5001.1
6859	9	- 5001.2
9261	10	- 5521.6 (mit Evjen-Korrektur)

Der Madelungfaktor berechnet sich nach Gl. 24. aus:

$$M_f = - \frac{U_m \cdot r_k}{(z \cdot e)^2 \cdot N_L} \quad \text{Gl. 24.}$$

r_k = der kürzeste Atomabstand
im Olivengitter. Dies ist der
Si-O(1) Abstand.

Der Madelungfaktor ist zwar eine dimensionslose Zahl, aber innerhalb der Reihe der Olivine keine konstante Größe. Dies trifft auch auf andere, einander nahe verwandte parameterabhängige Strukturtypen zu, wie z. B. Rutilvertreter (32, 33). Für die Olivine wird dies verständlich, wenn man Gl. 24. vereinfacht:

$$M_f = - k \cdot U_m \cdot r_k \quad \text{Gl. 25.}$$

$$\text{mit } k = 1 / \left[(z \cdot e)^2 \cdot N_L \right] \quad \text{Gl. 25. a.}$$

Die Variation des Madelungfaktors wird formal durch die Variation von U_m und r_k bestimmt.

Tab. 49: Madelungenergien und Madelungfaktoren der Olivine.

Olivin	U_m (Kcal/Mol)	Mf	N
Mg_2SiO_4	- 5753.5	7.0177	6
γ Ca_2SiO_4	- 5521.6	6.8044	10
Mn_2SiO_4	- 5657.3	6.9194	6
Fe_2SiO_4	- 5705.6	6.9933	6
Co_2SiO_4	- 5738.2	7.0218	6
Ni_2SiO_4	- 5756.7	7.0248	6

In der Variation von U_m stecken schon die Parameterunterschiede der einzelnen Olivine. Vergleicht man die Variation der Bindungsabstände, so stellt man fest, daß sich die Me-O Abstände am stärksten ändern und folglich die Änderung des Madelungfaktors am stärksten beeinflussen. In Tab. 50. ist die prozentuale Abweichung der kürzesten Si-O Abstände ($r_k = Si-O(1)$) und eines Me-O Abstandes (Me(2)-O(3)) von den Mittelwerten (r_m) angegeben.

Auch die übrigen Si-O Abstände zeigen wesentlich geringere Unterschiede als die Me-O Abstände. Dies ist leicht einzusehen, da die Si-O Bindung einen wesentlich höheren Bindungsgrad als die Me-O Bindung hat.

Die Effekte, die die Madelungenergie verändern, lassen sich im Olivin-gitter somit in erster Näherung auf die Oktaederbausteine zurückzuführen.

Tab. 50: Abweichung der Si-O(1) und Me(2)-O(3) Abstände in Olivinen von den jeweiligen Mittelwerten.

Olivin	Abw. r_k (%)	Abw. Me(2)-O(3) (%)
Mg_2SiO_4	- 0.4	- 3.0
7 Ca_2SiO_4	0.8	11.2
Mn_2SiO_4	- 0.1	1.0
Fe_2SiO_4	0.2	- 3.0
Co_2SiO_4	0.0	- 3.1
Ni_2SiO_4	- 0.4	- 3.7

$$r_m(\text{Si-O}(1)) = \frac{1}{6} \sum_{\text{Olivine}} \text{Si-O}(1)$$

$$r_m(\text{Me}(2)\text{-O}(3)) = \frac{1}{6} \sum_{\text{Olivine}} \text{Me}(2)\text{-O}(3)$$

3. Deutung und Aussagen der Madelungenergien

Im letzten Abschnitt konnte gezeigt werden, daß man sich das Gitter der Olivine als aus starren SiO_4 -Bausteinen und variablen MeO_6 -Bausteinen aufgebaut vorstellen kann. Eine Diskussion der thermodynamischen Unterschiede bzw. des unstetigen Verlaufes der Madelungenergiekurve im Bereich der Übergangsmetallkationen kann sich deshalb auf die Faktoren, die die Oktaederveränderungen bewirken, beschränken.

Wenn die Beschreibung chemisch sinnvoll ist, dann sollte ein Zusammenhang mit der Variation der Gitterenergie der Oxide MeO (Me = Olivinkation) bestehen. Zwar zeigen die Extremwerte der Me-O Abstände beträchtliche Abweichungen von den Me-O Abständen der Oxide, die Mittelwerte der Olivinabstände stimmen aber mit den Me-O Abständen recht gut überein.

Tab. 51: Mittlere Me-O Abstände der Olivine und Me-O Abstände der Oxide mit den gleichen Kationen.

Olivin	MeO _m (Å)	Me-O (Å)	Δ (Å)
Mg ₂ SiO ₄	2.111	MgO 2.106	0.005
7 Ca ₂ SiO ₄	2.368	CaO 2.405	0.037
Mn ₂ SiO ₄	2.216	MnO 2.222	0.006
Fe ₂ SiO ₄	2.169	FeO 2.153	0.016
Co ₂ SiO ₄	2.132	CoO 2.130	0.002
Ni ₂ SiO ₄	2.090	NiO 2.088	0.002

Dementsprechend sind die Gitterenergien der Oxide (NaCl-Struktur; Gitterenergien aus dem Kreisprozeß nach (34)) mit den Madelungenergien der Olivingitter korreliert (Abb. 27.).

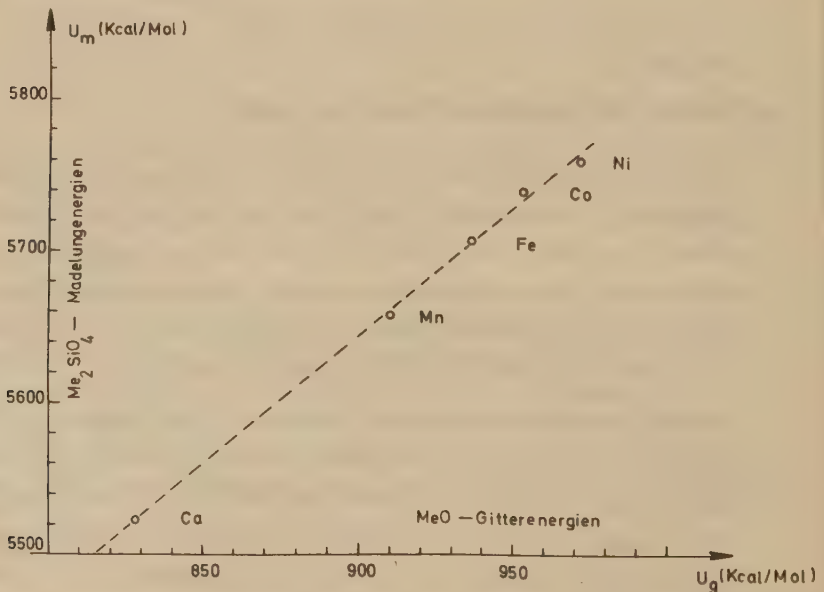


Abb. 27: Vergleich der Madelungenergien der Olivine und der Gitterenergien der Oxide.

In der einfachen Näherungsbetrachtung auf der Basis eines Ionengitters erklären sich die Unterschiede in den Madelungenergien in der Abnahme der Kationenradien.

Zur Verdeutlichung ist in Abb. 28. der Zusammenhang der Madelungenergien (Me_2SiO_4) und der Ionenradien von Me^{2+} dargestellt.

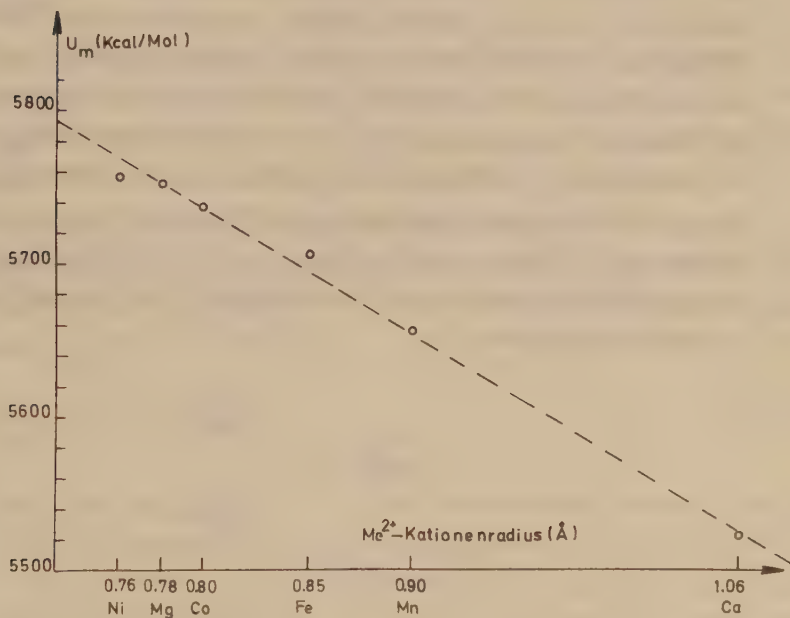


Abb. 28: Vergleich der Madelungenergien (Me_2SiO_4) und der Ionenradien zweiwertiger Kationen Me^{2+} .

Im Bereich der Übergangsmetallkationen bestimmen zwei Faktoren die Variation der Kationenradien.

- a. Mit zunehmender effektiver Kernladung nehmen die Kationenradien stetig ab.

Diese Abnahme ist z. B. für die Lanthanidenkontraktion verantwortlich. Da sie eine stetige Funktion ist, die Radien in der ersten Über-

gangsmetallreihe sich aber unstetig ändern, kommt hier ein zweiter Faktor hinzu:

- b. Nach dem elektrostatischen Modell spalten die im freien Ion degenerierten d-Orbitale in einem oktaedrischen Kristallfeld der Liganden (Lagesymmetrie des Zentralatoms: O_h) in ein t_{2g} -Triplet und ein e_g -Dublett auf, die sich in der Orbitalenergie unterscheiden. Eine weitere Reduktion der Symmetrie des Kristallfeldes, entsprechend einer Verzerrung des Oktaeders, führt zu weiteren Aufspaltungen der Energieniveaus. In Abb. 29 ist dargestellt, wie eine tetragonale Verzerrung des Oktaeders (Lagesymmetrie D_{4h}) zu einer Aufspaltung des t_{2g} -Tripletts in ein e_g -Dublett und ein b_{2g} -Singulett, sowie die Aufspaltung des e_g -Dubletts in zwei Singulets (b_{1g}, a_{1g}) führt. Die Verzerrung entspricht einer Verlängerung der z-Achse. In Abb. 29. sind außer den Symmetriebezeichnungen der der Energieniveaus noch die beteiligten Atomorbitale angegeben.

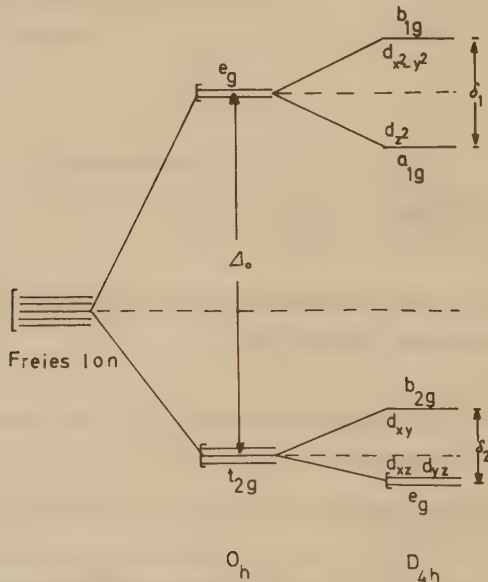


Abb. 29: Aufspaltung der Energieniveaus der d-Orbitale in einem oktaedrischen Kristallfeld (O_h) und einem tetragonal verzerrten Kristallfeld (D_{4h}), wo der Oktaeder in Richtung der z-Achse verlängert ist.

Δ_0 ist der Feldstärkeparameter der auch in 10 Dq-Einheiten angegeben wird. Er hängt von der Stärke des Ligandenfeldes ab. Die auf die Verzerrung zurückzuführenden Aufspaltungen sind viel kleiner als Außerdem ist δ_2 viel kleiner als δ_1 . Die Aufspaltungen gehorchen dem Schwerpunktssatz. So sinkt bei der Aufspaltung des t_{2g} -Triplets das e_g -Dublett um halb soviel ab, wie das b_{2g} -Singulett ansteigt. Die b_{1g} und a_{1g} Singulets sind um den gleichen Betrag vom e_g -Niveau getrennt.

Der angestrebte Vergleich der Olivine mit den Oxiden legt es nahe, die Verzerrungen der Oktaederlagen im Olivingitter zunächst zu vernachlässigen. Damit wird allerdings auf eine Aussage über die lagespezifischen Unterschiede in der Aufspaltung der d-Orbitale verzichtet.

Abgesehen von Systemen mit halb- oder ganzbesetzten d-Orbitalen führt deren Energieaufspaltung zu einem zusätzlichen Energiegewinn, der Kristallfeldstabilisierungsenergie U_{cfs} . Bei high-spin Komplexen berechnet sich U_{cfs} für eine Konfiguration $t_{2g}^p e_g^q$ nach Gl. 26.

$$U_{cfs} = (2p/5 - 3q/5) \Delta_0 \quad \text{Gl. 26.}$$

Diese Energiegröße läßt sich aus den Gitterenergien bestimmen, wie dies in Abb. 30. demonstriert ist. In dieser Abbildung sind die über den Kreisprozeß bestimmten Gitterenergien einfacher Chalcogenide gegen die Zahl der d-Elektronen aufgetragen. Verbindet man die Werte der Oxide ohne U_{cfs} miteinander (z. B. CaO-MnO-ZnO) so lassen sich die U_{cfs} -Werte als Differenz dieser Interpolationsgeraden zu den experimentellen Werten bestimmen.

Die Messung der magnetischen Momente an Olivinen zeigt, daß die Kationen Me^{2+} wie in den entsprechenden Oxiden eine high-spin Konfiguration besitzen (Tab. 52).

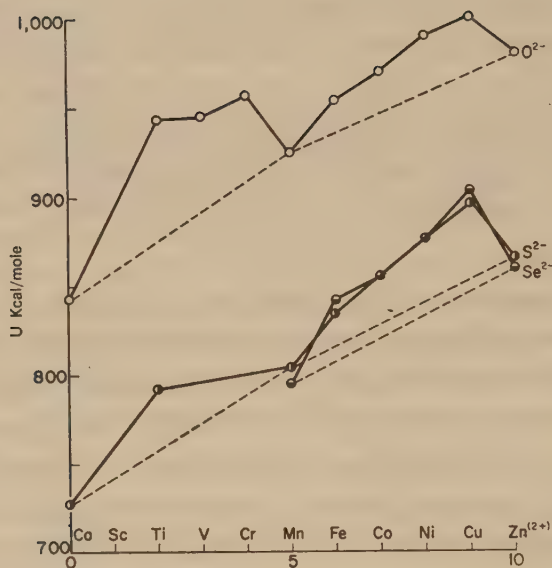


Abb. 30: Bestimmung der Kristallfeldstabilisierungsenergien aus den Gitterenergien einfacher Chalcogenide (35).

Tab. 52: Magnetische Momente der Olivine. Standardabweichungen in Klammern (36).

Olivin	$P_{\text{eff}} (\mu_B)$	Konfiguration
Mn_2SiO_4	5.93(12)	$t_{2g}^3 e_g^2$
Fe_2SiO_4	6.12(12)	$t_{2g}^4 e_g^2$
Co_2SiO_4	4.87(10)	$t_{2g}^5 e_g^2$
Ni_2SiO_4	3.19(6)	$t_{2g}^6 e_g^2$

Da außerdem die mittleren Me-O Abstände der Olivine und Oxide mit den gleichen Kationen sich etwa entsprechen (Tab. 51.) sollte Δ_o von der gleichen Größe sein und man sollte erwarten, daß auch die U_{cfs} -Werte der Olivine und Oxide übereinstimmen.

Zur Bestimmung der U_{cfs} -Werte stehen allerdings nicht die Gitterenergien, sondern nur die Madelungenergien zur Verfügung.

Entsprechend Gl. 21. unterscheiden sich die aus U_m bestimmten U_{cfs} -Werte von denen, die aus der Gitterenergie bestimmt werden. Sie sollen deshalb mit " U_{cfs} " charakterisiert werden.

Leider fehlt die Madelungenergie des Endwertes der Reihe (Zn_2SiO_4), für das keine Parameterangaben mit befriedigender Genauigkeit vorliegen. Man kann sich aber behelfen, indem man einen gleichen Kurvenverlauf der Madelungenergien und Ionenradien über das Ni_2SiO_4 voraussetzt. Unter dieser Voraussetzung läßt sich die Madelungenergiekurve bis zum Zn_2SiO_4 fortsetzen, für das sich U_m zu 5716 Kcal/Mol ergibt. Mit dem so bestimmten Endwert der Reihe wurden in Abb. 31. " U_{cfs} "-Werte bestimmt, die in Tab. 53 zusammengefaßt sind.

Tab. 53: " U_{cfs} "-Werte der Olivine

Olivin	" U_{cfs} " (Kcal/Mol)
Fe_2SiO_4	18.8
Co_2SiO_4	29.3
Ni_2SiO_4	34.1

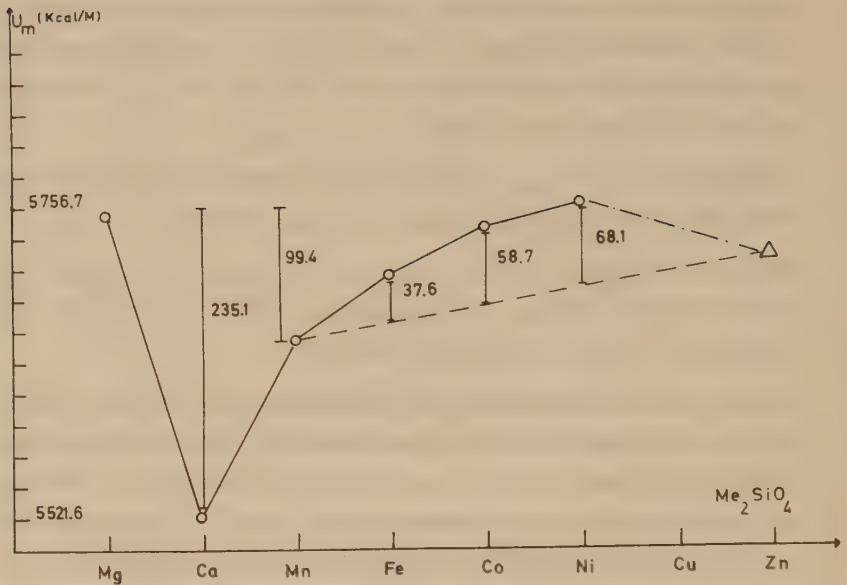


Abb. 31: Bestimmung der " U_{cfs} "-Werte der Olivine.

4. Der Zusammenhang von Madelung- und Gitterenergien

Wie bereits ausgeführt, wurde bei der bisherigen Abschätzung der Kristallfeldstabilisierungsenergie U_{cfs} an der Stelle der Gitterenergie die Madelungenergie eingesetzt. Es muß daher geprüft werden, ob eine derartige Herleitung sinnvoll und berechtigt ist.

In Anlehnung an einen Ansatz von N.S.Hush (37) läßt sich die U_{cfs} binärer Ionenverbindungen mit oktaederischer Koordination als Differenz zweier Coulombenergien darstellen.

$$U_{\text{cfs}}/N_L = -\frac{n-1}{5}(U_m - U'_m)/N_L \quad \text{Gl. 27.}$$

N_L	Loschmidtsche Zahl
U_m	Madelungenergie
U'_m	Madelungenergie der Interpolationsgerade (ohne U_{cfs})
n	Faktor aus der Kompressibilität

Sie hängt nach

$$U_{\text{cfs}}/N_L = -C/r^5 \quad \text{Gl. 28.}$$

C	ist eine Konstante für ein gegebenes Ionenpaar
r	ist der Abstand der betrachteten Ionen

stark vom Abstand der beiden betrachteten Ionen ab.

Wenn $U_{\text{cfs}} \neq 0$ ist, setzt sich die Gitterenergie U_g aus zwei Anteilen zusammen. Auf ein Ionenpaar bezogen erhält man:

$$U_g/N_L = F(r) + U_{\text{cfs}}/N_L \quad \text{Gl. 29.}$$

$F(r)$ enthält die Coulombenergie und Bornsche Abstoßungsenergie. Im Gleichgewicht ($r=r_e$) erhält man aus Gl. 28 und Gl. 29.

$$\left[\frac{d(U_g/N_L)}{dr} \right] = 0 = F'(r_e) + 5C/r_e^6 = F'(r_e) - \frac{5}{r_e} \cdot U_{\text{cfs}}/N_L \quad \text{Gl. 30.}$$

Macht man für $F(r)$ den üblichen Born-Landeschen Ansatz (28) dann folgt:

$$F(r) = - \frac{Mf(z \cdot e)^2}{r} + B/r^n \quad \text{Gl. 31.}$$

Mit Gl. 30. ergibt dies

$$Mf(z \cdot e)^2/r_e - nB/r_e^n = 5U_{cfs}/N_L \quad \text{Gl. 32.}$$

Wenn $U_{cfs} = 0$ wäre, betrüge der Gleichgewichtsabstand r_{eo} und es würde gelten:

$$\left[\frac{d(U_e/N_L)}{d_r} \right] = 0 = F'(r_{eo}) \quad \text{Gl. 33.}$$

Dies führt zu:

$$Mf(z \cdot e)^2/r_{eo} - nB/r_{eo}^n = 0 \quad \text{Gl. 34.}$$

Gl. 34. subtrahiert von Gl. 32. ergibt:

$$Mf(z \cdot e)^2(1/r_e - 1/r_{eo}) - nB(1/r_e^n - 1/r_{eo}^n) = 5U_{cfs}/N_L \quad \text{Gl. 35.}$$

r_e und r_{eo} sind nicht sehr verschieden, so daß in guter Näherung gilt:

$$1/r_e^n - 1/r_{eo}^n \approx n(r_{eo} - r_e)/(r_e \cdot r_{eo}^n) \quad \text{Gl. 36.}$$

Setzt man nun aus Gl. 34. $nB = Mf(z \cdot e)^2 r_{eo}^{n-1}$ ein, so ergibt sich mit $Mf(z \cdot e)^2/r_e = U_m/N_L$ (vergl. Gl. 22)

$$\text{und } Mf(z \cdot e)^2/r_{eo} = U_m^1/N_L \quad \text{Gl. 37.}$$

die Gl. 27.:

$$U_{\text{cfs}}/N_L = - \frac{n-1}{5} (U_m - U'_m)/N_L \quad \text{Gl. 27.}$$

Gl. 27. zeigt, daß es in guter Näherung möglich ist, aus den Madelungenergien U_{cfs} -Werte zu bestimmen. Bestimmt man allerdings " U_{cfs} " mit Hilfe einer Interpolationsgerade zwischen Mn_2SiO_4 (d^5) und Zn_2SiO_4 (d^{10}) aus den Madelungenergien (Abb. 31.), bekommt man nur im Gang richtige Werte. Die Analogie der Olivine und Oxide legt es nahe n von den Oxiden zu übernehmen, wo $n \approx 4$ ist (38). Die so bestimmten U_{cfs} -Werte entsprechen recht gut den spektroskopisch bestimmten (Tab. 54.), die als die genauesten gelten können. Tab. 54., in der die U_{cfs} -Werte der Olivine und Oxide zusammengestellt sind, zeigt, daß eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten der Olivine und Oxide besteht.

Tab. 54: Vergleich der nach verschiedenen Methoden bestimmten Kristallfeldstabilisierungsenergien von Olivinen und Oxiden.

Olivin/Oxid	Methode nach der " U_{cfs} " bzw. U_{cfs} bestimmt wurde	" U_{cfs} " (Kcal/Mol)	U_{cfs}	Lit.
Fe_2SiO_4	Madelungenergiekurve/ Interpolation	18,8		
Fe_2SiO_4	Born-Lande Gl. ($n = 4$)/ Interpolation		11,3	
Fe_2SiO_4	Elektronenspektrum (geschätzt)		11,4	
FeO	Kreisprozeß/Interpolation		18,0	(28)
FeO	Gitterenergie/Interpolation		13,6	(39)
FeO	Elektronenspektrum	----	----	
Co_2SiO_4	Madelungenergiekurve/ Interpolation	29,3		
Co_2SiO_4	Born-Lande Gl. ($n = 4$)/ Interpolation		19,5	

noch Tab. 54.

Co_2SiO_4	Elektronenspektrum	17.1	
CoO	Kreisprozeß/Interpolation	29.7	(28)
CoO	Gitterenergie/Interpolation	20.3	(39)
CoO	Elektronenspektrum	19.2	(40)
Ni_2SiO_4	Madelungenergiekurve/ Interpolation	34.1	
Ni_2SiO_4	Born-Lande Gl. (n = 4)/ Interpolation	20.5	
Ni_2SiO_4	Elektronenspektrum	29.0	
NiO	Kreisprozeß/Interpolation	32.5	(28)
NiO	Gitterenergie/Interpolation	29.1	(39)
NiO	Elektronenspektrum	30.7	(34)

III. Das Kristallfeld der Oktaederbausteine

1. Einleitung

Im letzten Abschnitt konnte gezeigt werden, daß die Unterschiede in den Madelungenergien der Olivine zum Teil auf die Kristallfeldstabilisierungsenergie zurückzuführen sind. Die U_{cfs} fällt quasi als Nebenprodukt ab und macht etwa 0.5 % der Madelungenergie aus, wobei es erstaunlich ist, daß eine recht gute Übereinstimmung zwischen den aus den Madelungenergien und den aus spektroskopischen Daten bestimmten U_{cfs} -Werten besteht. Weitergehende Aussagen, z. B. über die Symmetrie des Kristallfeldes, lassen sich aus den Madelungenergien vorerst nicht gewinnen.

Wesentlich besser eignen sich dazu die Elektronenspektren der Übergangsmetalle. Die Banden dieser Spektren können in Hinsicht auf die Symmetrie der Umgebung des Ions im Kristallverband und der energetischen Wechselwirkung mit der Umgebung analysiert werden. Das einfachste Modell zur Deutung der Elektronenspektren ist das des Kristallfeldes. In diesem Modell wird von einer Wechselwirkung zwischen Zentralion und punktförmigen Liganden ausgegangen. Die Überlappung zwischen den Orbitalen der Ionen wird vernachlässigt. Das Gitter fällt bei dieser Betrachtungsweise weg, so daß mit isolierten MeO_6^{10-} (Me^{2+}) operiert wird. Zur Interpretation stark ionischer Komplexe, mit Liganden wie z. B. F^- oder O^{2-} , ist dieses Modell gut geeignet (41).

2. Aufnahmebedingungen der Elektronenspektren

Einkristalle der Olivine mit Übergangsmetallkationen wurden mit einem Mikrospektralphotometer der Firma Beckman (Modell 1206) vermessen. Der Meßbereich des Gerätes liegt zwischen 750 bis ca. 300 nm. Die weiteren Angaben im Text sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) gemacht.

Voraussetzung für eine einwandfreie Messung ist, daß ein Lichtstrahl durch zwei zueinander parallele Flächen eines Einkristalles durchtreten kann. Die Absorption dieses Lichtstrahles wird relativ zu einem Referenz-

renzstrahl gemessen. Der Durchmesser der untersuchten Kristalle betrug etwa 0.1 mm. Die Kristalle wurden entweder auf eine Basisfläche gelegt oder waren in einer Quarzkapillare eingebettet und mit einem Mikromanipulator im Lichtstrahl des Photometers justiert.

Die gemessenen Spektren leiden noch an zwei apparativen Mängeln:

- a. Es konnten keine Tieftemperaturmessungen durchgeführt werden, die die Banden zum Teil stärker strukturieren würden.
- b. Mangels Polarisations-einrichtung konnten noch keine Anisotropieeffekte bei der Durchstrahlung verschiedener Kristallflächen beobachtet werden.

3. Die MeO_6 -Oktaederbausteine

Im Olivingitter kommen, wie erwähnt, zwei unterschiedliche Oktaederbausteine vor, die sich in Dimension und Verzerrung unterscheiden. Der mittlere Me-O Abstand des Me(1)-Oktaeders ist um etwa $0.02 \text{ \AA}$ kleiner als der des Me(2)-Oktaeders. Die Lagesymmetrie des Me(1)-Oktaeders ist C_1 , die des Me(2)-Oktaeders C_s .

Die Unterschiede der Oktaeder sollten sich auf die Elektronenspektren folgendermaßen auswirken:

- a. Da die Verzerrungen der Oktaeder nicht sehr groß sind (C.V.2.) sollten die Spektren noch die Züge unverzerrter Oktaeder aufweisen und mit denen entsprechender Oxide vergleichbar sein. Die Verzerrungen sollten sich als Strukturierung der Banden bemerkbar machen.
- b. Der Feldstärkeparameter Δ_0 (bezogen auf die mittleren Me-O Abstände) des Me(1)-Oktaeders sollte größer als der des Me(2)-Oktaeders sein. Die Banden im Spektrum, die den Termübergängen des Me(1)-Atoms entsprechen, sollten gegenüber denen des Me(2)-Atoms zu größeren Wellenzahlen verschoben sein.

c. Die Aufspaltung der Banden sollte wegen der unterschiedlichen Oktaedersymmetrie verschieden sein.

Beispielsweise würde der T_{2g} -Term eines Fe^{2+} Ions in oktaedrischer Umgebung entsprechend der Lagesymmetrie der Fe^{2+} -Ionen, in den beiden Oktaederbausteinen, unterschiedlich aufspalten (Tab. 55.).

Tab. 55: Aufspaltung des T_{2g} -Terms eines d^6 -Systems bei Erniedrigung der Symmetrie des Kristallfeldes.

Lagesymmetrie	O_h	C_i	C_s
Terme	T_{2g}	$3A_g$	$A' + 2A''$

Auch die anderen Terme sollten entsprechend ihrer Symmetrie zum Teil aufgespalten sein. Im Prinzip sollte es möglich sein, die aufgespaltenen Terme anhand der Banden im Spektrum zu identifizieren, da sich beide Oktaederlagen im Feldstärkeparameter Δ_o unterscheiden.

4. Die Ausdeutung der Elektronenspektren

Die gemessenen Spektren lassen sich noch nicht nach allen angeführten Gesichtspunkten deuten. Es fällt auf, daß die Banden starke Ähnlichkeiten zu denen der entsprechenden Oxiden bzw. Hydraten zeigen. Im Gegensatz dazu sind die Banden aber teilweise stark verbreitert und in Unterbanden aufgespalten. Ohne weitere Informationen lassen sich die Banden auch nicht nach der C_i und C_s Lage analysieren. Die meisten, den beiden Lagen zuzuordnenden, Banden sind einander überlagert.

Die Elektronenspektren sollen deshalb zunächst unter Vernachlässigung der Aufspaltungen interpretiert werden. In dieser Näherung lassen sich die Terme entsprechend einem kubischen Kristallfeldes deuten. Als Bezugsbanden wurden bei aufgespaltenen Banden die Schwerpunkte, oder die Banden mit max. Intensität, der Multipletts genommen. In den Fällen,

wo die Banden nicht eindeutig zugeordnet werden konnten, wurden andere Verbindungen zum Vergleich herangezogen. Vorzugsweise handelte es sich dabei um Hydrate und Oxide.

Die Bestimmung eines mittleren Feldstärkeparameters (Mittelwert für beide Lagen) ist bei diesem Vorgehen mit Fehlern behaftet. So konnte bei der Untersuchung der pulverförmigen Silicate Co_2SiO_4 (42) und Ni_2SiO_4 (43) gezeigt werden, daß die Absorptionsintensität der Kationen mit der Lagesymmetrie C_i wegen des Inversionszentrums geringer ist als die der Lage C_s . Die Spektren zeigen deshalb primär die Züge der C_s -Lage. Die Banden, die eindeutig der C_i -Lage zuzuordnen sind, sind wegen der geringeren mittleren Bindungslänge, d. h. der größeren Feldstärke zu etwas kürzeren Wellenlängen verschoben. Wegen der Überlappung der Banden der C_s -Lage ließ sich aber der Feldstärkeparameter der C_i -Lage nicht bestimmen.

5. Die Zuordnung der Banden der Elektronenspektren

Die Zuordnung der Banden zu den Termen erfolgte auf der Basis der Tanabe-Sugano Diagramme, deren Nomenklatur übernommen wurde (44). Für diese Diagramme wurden die Energieniveaus eines d^n -Systems in Gegenwart von interelektronischer Abstoßung und Kristallfeldern bis zu mittlerer Stärke berechnet. Zwei Parameter B und C, die sogenannten Racah-Parameter *, werden benötigt, um die interelektronische Abstoßung zu beschreiben. Den Diagrammen liegt ein konstantes C/B Verhältnis zugrunde. Das Vorgehen wird am Beispiel des Mn_2SiO_4 näher erläutert.

Im Mn_2SiO_4 hat das Mn^{2+} -Ion ein d^5 -System. In Abb. 32 ist das entsprechende Tanabe-Sugano Diagramm abgebildet.

* Die Lage der Terme über dem Grundzustand läßt sich durch zwei Parameter, den interelektronischen Abstoßungsparametern B und C (Racah-Parameter) beschreiben. In der ersten Übergangsreihe liegt C/B bei 4.0 und B ist rund 1000 cm^{-1}

Tab. 56: Elektronenspektren von Mn_2SiO_4 , $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ und MnF_2 .

Mn_2SiO_4 (cm^{-1})			$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	MnF_2 (cm^{-1})	Termbezeichnung
beobachtet	berechnet		(45, 46)	(47)	im kubischen Feld
13500	I	-----			-----
17000	II _a	18000	18600	19400	${}^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$
16000	II _b				
17500	II _c				
18500	II _d				
21000	III _a	21000	22900	23500	${}^4\text{T}_{2g}(\text{G}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$
22000	III _b				
24000	IV	24000	24900	25200	${}^4\text{E}_g(\text{G}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$
			25150	25300	${}^4\text{A}_{1g}(\text{G}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$
				25500	
27000	V	26500	27900	28100	${}^4\text{T}_{2g}(\text{D}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$
				28400	
29000	VI _a	29300	29700	30200	${}^4\text{E}_g(\text{D}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$
28500	VI _b				
31000	VII	31000	32400	33100	${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$
35000	VIII	35500			${}^2\text{T}_{2g}(\text{I}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$

stimmung des Feldstärkeparameters wurden die bei 17000 und 24000 cm^{-1} liegenden Banden gewählt.

Aus der Relation der Termenergien

$$\frac{{}^6A_{1g} \longrightarrow {}^4A_{1g}}{{}^6A_{1g} \longrightarrow {}^4T_{1g}} = 24000/17000 = 1.4 \quad \text{Gl. 38.}$$

erhält man für Dq/B 1.1.

Aus dem Tanabe-Sugano-Diagramm folgt für $Dq/B = 1.1$ ein E/B Wert von 33. Damit erhält man als weitere Beziehung:

$$E/B = \frac{{}^6A_{1g} \longrightarrow {}^4A_{1g}}{B} = 33 = 24000/B \quad \text{Gl. 39.}$$

woraus sich B und $10 Dq$ ergeben:

$$B = 750 \text{ cm}^{-1} \quad 10 Dq = 8000 \text{ cm}^{-1} \quad (= 4 \quad).$$

Diese Werte führen zu einer befriedigenden Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Spektrum (Tab. 56. Spalte 3). Die Bande bei 13500 cm^{-1} läßt sich damit allerdings nicht zuordnen.

Im Vergleich zu den Elektronenspektren der anderen untersuchten Olivine sind einige der Banden des Mn_2SiO_4 -Spektrums (Abb. 33.) bemerkenswert scharf. Hauptsächlich aus zwei Gründen:

- Die geringe Kopplung der Elektronenübergänge mit Schwingungszuständen.
- Das Fehlen einer Spin-Bahn Kopplung.

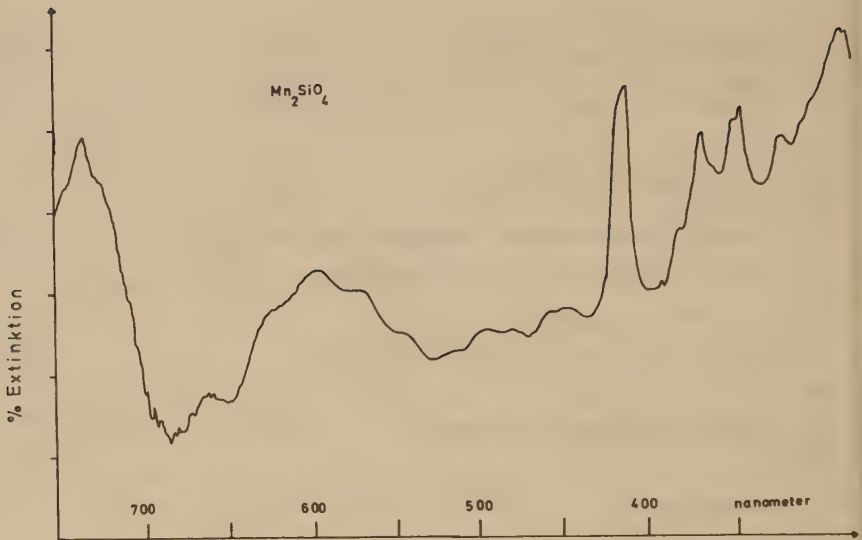


Abb. 33: Elektronenspektrum eines Mn_2SiO_4 -Einkristalles. % Extinktion in willkürlichen Einheiten.

5.1. Das Elektronenspektrum von Fe_2SiO_4 -

Das Elektronenspektrum des untersuchten Fe_2SiO_4 -Einkristalls ist in Abb. 34. dargestellt.

Die Banden sind breit und nur schwach strukturiert. In Tab. 57. sind die Banden des Fe_2SiO_4 in der ersten Spalte und zum Vergleich die von $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ in der zweiten Spalte angegeben (48).

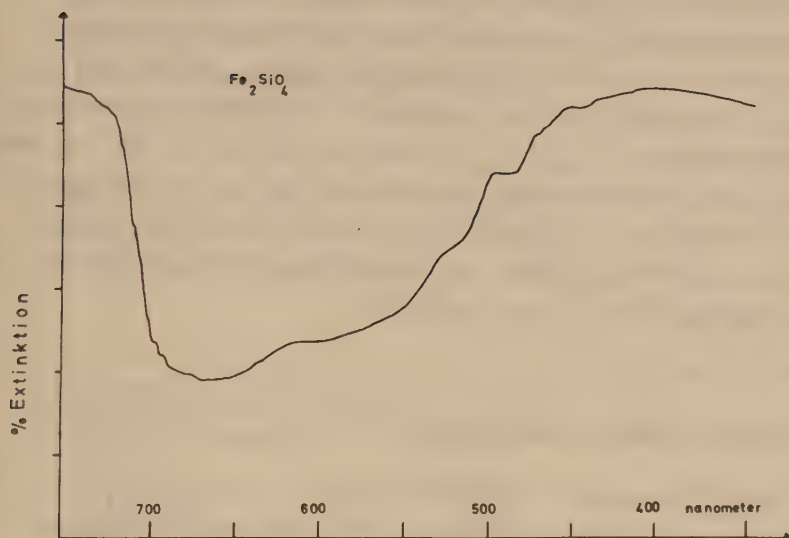


Abb. 34: Elektronenspektrum eines Fe_2SiO_4 -Einkristalles.

Tab. 57: Bandenlagen in den Elektronenspektren von Fe_2SiO_4 und $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (48).

Fe_2SiO_4 (cm^{-1})	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (cm^{-1})	Zuordnung für das Hydrat nach Furlani (48). (kubisches Kristallfeld)
16500	15700	${}^3\text{T}_{2g} \longleftrightarrow {}^5\text{T}_{2g}$
19000		
20000		
21000	21500	${}^3\text{T}_{1g} \longleftrightarrow {}^5\text{T}_{2g}$
22000	22900	${}^3\text{T}_{2g} \longleftrightarrow {}^5\text{T}_{2g}$
25000	24420	${}^3\text{E}_g \longleftrightarrow {}^5\text{T}_{2g}$
	24640	${}^3\text{T}_{1g} \longleftrightarrow {}^5\text{T}_{2g}$
	27180	${}^3\text{T}_{2g} \longleftrightarrow {}^5\text{T}_{2g}$

Die Bande, die dem Übergang ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ entspricht, fällt außerhalb des Meßbereiches. Beim Hydrat liegt sie bei ca. 10000 cm^{-1} . Im Gegensatz zum Mn_2SiO_4 , wo die Zuordnung der Banden durch den Vergleich mit dem Hydrat und Fluorid erleichtert wurde, ist dies beim Fe_2SiO_4 nicht möglich, da die Zuordnung der Hydratbanden zu den Interkombinationsbanden ${}^5T_{2g}$, ${}^3T_{2g}$... nicht gesichert ist (48, 49). Aus dem Vergleich der Banden kann man schließen, daß der Feldstärkeparameter im Orthosilicat von ähnlicher Größenordnung sein muß wie im Hydrat ($\Delta_0 = 10000\text{ cm}^{-1}$ (35)). Auf der Basis dieses Feldstärkeparameters berechnet sich U_{cfs} zu 11.4 Kcal/Mol .

5.2. Das Elektronenspektrum von Co_2SiO_4 —

Das in Abb. 35. dargestellte Elektronenspektrum eines Co_2SiO_4 -Einkristalles entspricht dem von Schmitz-DuMont und Friebl (42) an pulverförmigen Präparaten gemessenen Co_2SiO_4 -Spektrum.

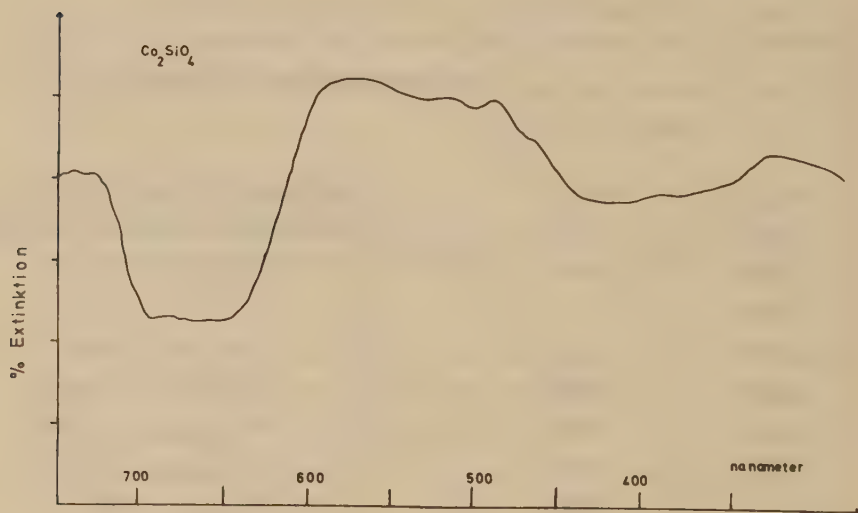


Abb. 35: Elektronenspektrum eines Co_2SiO_4 -Einkristalles

In Tab. 58. sind die Banden angeführt und mit den Werten an pulverförmigen Präparaten verglichen. Die entsprechenden Termbezeichnungen wurden übernommen. Die Banden sind entsprechend der beim Mn_2SiO_4 erläuterten Nomenklatur gekennzeichnet.

Tab. 58: Elektronenspektrum von Co_2SiO_4

Co_2SiO_4 -Einkristall (cm^{-1})		Co_2SiO_4 -Pulver(cm^{-1})	Termbezeichnung im kub. Feld (42)
beobachtet		(42)	
17000	I _a	17500	
19000	I _b		
20500	I _c	20400	${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$
21000	II	21500	
26000	III	-----	${}^2\text{A}_{1g}(\text{G}) \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$
30500	IV	-----	

Mit einem Feldstärkeparameter von 7500 cm^{-1} erhält man eine befriedigende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Spektrum U_{cfs} berechnet sich zu 17.1 Kcal/Mol. Schmitz-DuMont und Friebel (42) konnten aus der Untersuchung der Mischkristallreihe $\text{Co}_{2-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4$ in einigen Fällen Banden dem Co-Atom der C_i -Lage bzw. dem Co-Atom der C_s -Lage zuordnen. Es zeigte sich, daß das Co-Atom der Lage C_i , infolge des Inversionszentrums, eine geringere Absorptionsintensität als die der C_s -Lage hat. Eine Analyse der Banden im Sinne einer niedrigeren Lagesymmetrie war nicht möglich, obwohl die Strukturierung der Bande bei ca. 20000 cm^{-1} auf die Verzerrung der Oktaeder zurückgeführt werden konnte.

Aus der Analyse des Spektrums schließen die Autoren auf einen Feldstärkeparameter von 7000 cm^{-1} für die C_s -Lage. Infolge der Überlagerung der Banden ließ sich der Feldstärkeparameter der C_i -Lage jedoch nicht direkt bestimmen. Einen Anhaltspunkt für diesen Wert lieferte das Spektrum von CaCoSiO_4 (Co-Monticellit), wo das Co auf einer C_i -Lage sitzt. In diesem Gitter beträgt der Feldstärkeparameter der C_i -Lage 8000 cm^{-1} . Dieser Wert ist auch mit dem von CoO (Lagesymmetrie des Co: O_h) vergleichbar (ca. 8400 cm^{-1} nach (40)).

5.3. Das Elektronenspektrum von Ni_2SiO_4 —

In Abb. 36 ist das Elektronenspektrum eines Ni_2SiO_4 -Einkristalles dargestellt.

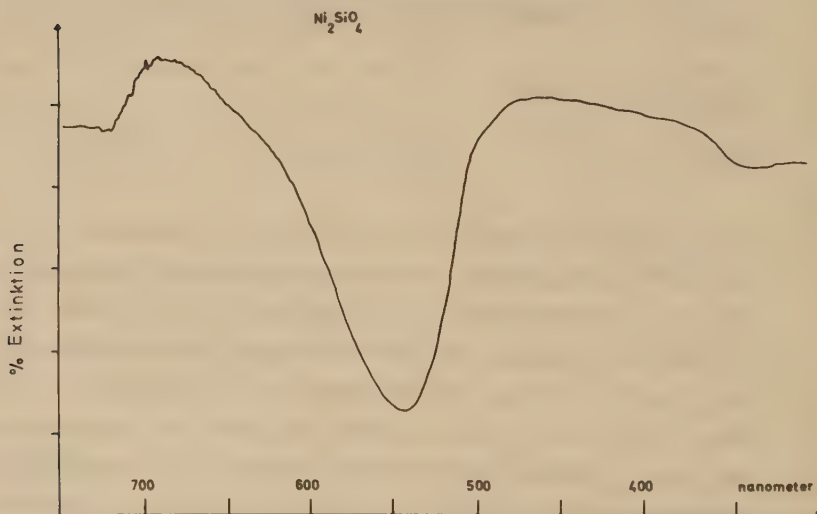


Abb. 36: Elektronenspektrum eines Ni_2SiO_4 -Einkristalles.

Im Gegensatz zu dem von D. Reinen (43) gemessenen Pulverspektrum weist es bei etwa 24000 cm^{-1} kein deutliches Maximum auf, sondern ist außerordentlich breit. Wegen der Breite der zwei Hauptbanden und der schwachen Strukturierung lassen sich die Maximas der Banden nur schlecht lokalisieren. Für die Breite und Strukturierung dürften die gleichen Faktoren wie beim Co_2SiO_4 verantwortlich, nämlich Symmetrierniedrigung und die unterschiedliche Oktaedergröße, sein. Der Unterschied zwischen Einkristall- und Pulverspektren kann ohne weitere Untersuchungen nicht erklärt werden. Möglicherweise lösen Tieftemperaturmessungen die Banden stärker auf. Weitere Untersuchungen zu diesem Problem sind im Gange. In der ersten Spalte von Tab. 59. sind die Bandenlagen des Ni_2SiO_4 zusammengestellt. Die zweite Spalte gibt wieder die Zuordnung zu Hauptbanden wieder (vergl. Mn_2SiO_4).

Tab. 59: Elektronenspektren von Ni_2SiO_4 , $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ und $\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$.

$\text{Ni}_2\text{SiO}_4\text{ (cm}^{-1}\text{)}$		berechnet	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (50)	$\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ (50)	Termbezeichnung im kubischen Feld
beobachtet					
14500	I _a	15500	13800	13900	${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^2\text{A}_{2g}(\text{F})$
16000	I _b		15200	15000	${}^1\text{E}_g(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$
20000	II _a	23500			
22000	II _b			22000	${}^1\text{T}_{2g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$
26000	III	26000	25300	24100	${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$
				26350	${}^1\text{T}_{1g}(\text{G}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$
32000	IV	30000			-----

Aus den Bandenlängen läßt sich der Feldstärkeparameter nur sehr grob berechnen. Ein Vergleich der Lage der Banden mit den Banden von

$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ und $\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ (50) zeigt, daß Δ_0 von derselben Größenordnung wie beim Oxid oder Hydrat sein muß. Mit der in der letzten Spalte der Tab. angegebenen Termbezeichnungen und einem Feldstärkeparameter von 8500 cm^{-1} erhält man eine befriedigende Übereinstimmung des berechneten mit dem beobachteten Spektrum. (Da die Bandenlagen des Silicats bei etwa höheren Wellenzahlen als die des Oxids liegen, wurde ein Feldstärkeparameter von 8500 angenommen.) Aus dem Feldstärkeparameter von 8500 cm^{-1} errechnet sich U_{cfs} zu 29.0 Kcal/Mol.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Elektronenspektren konnten in ihren wesentlichen Zügen auf der Basis eines kubischen Kristallfeldes gedeutet werden. Die aus den Spektren bestimmten Kristallfeldstärken stehen in einer vernünftigen Relation zu den Werten der Oxide, Fluoride und Hydrate. Die in Tab. 60 zusammengefaßten U_{cfs} -Werte zeigen den erwarteten Anstieg vom Fe_2SiO_4 zum Ni_2SiO_4 .

Tab. 60: Kristallfeldstabilisierungsenergien der Olivine.

Olivin	U_{cfs} (Kcal/Mol)
Fe_2SiO_4	11.4
Co_2SiO_4	17.1
Ni_2SiO_4	29.0

Im Gegensatz zu den erwähnten Vergleichsubstanzen besetzen die Kationen Me^{2+} im Olivingitter zwei, in Dimension und Verzerrung unterschiedliche Oktaederlücken. Daher können die in Tab. 60 angegebenen Werte nur Durchschnittswerte beider Lagen sein. Eine weitergehende Deutung der Spektren der Olivine würde optische Messungen an vergleichbaren Einkristallen voraussetzen. Besonders interessant wären Messungen an Einkristallen der

Reihe $\text{Me}_{2-x}^1 \text{Me}_x^2 \text{SiO}_4$, bei denen das eine Kation bevorzugt eine der beiden Oktaederlagen einnimmt. Me^1 sollte ein d^0 oder d^5 -System mit $U_{\text{cfs}} = 0$ und Me^2 ein d^n -System mit $U_{\text{cfs}} \neq 0$ sein.

Untersuchungen in dieser Reihe haben Schmitz-DuMont und Friebe mit der Mischkristallreihe $\text{Mg}_{2-x} \text{Co}_x \text{SiO}_4$ an Pulvern begonnen. In diesem Gitter bevorzugt das Co bei $x < 1.0$ die C_i -Lücke. Ein Vergleich der in Tab. 61. angeführten mittleren Me-O Abstände der beiden Oktaederlücken zeigt, daß zwar beide Lücken sich vom Mg_2SiO_4 zum Co_2SiO_4 aufweiten, daß aber die C_i -Lücke im Co_2SiO_4 kleiner als die C_s -Lücke im Mg_2SiO_4 ist.

Tab. 61: Mittlere Me-O Abstände der beiden MeO_6 -Oktaeder und deren Differenz - $|\Delta|$ - im Mg_2SiO_4 und Co_2SiO_4 -Gitter.

mittlerer Me-O Abstand (Å)

Lage	Mg_2SiO_4	Co_2SiO_4	$ \Delta $
C_i	2.094	2.120	0.026
C_s	2.130	2.145	0.015

Eine Extrapolation von der ternären Phase auf die quaternäre Phase, z. B. durch die Annahme, daß nur die höhere U_{cfs} der kleineren C_i -Lage den Eintritt des Co-Atoms begünstigt, ist problematisch, da eine Verzerrung der C_i -Lücke auch die C_s -Lücke beeinflußt. Aussagen über die gegenseitige Anpassung der beiden Oktaederlücken lassen sich nur aus der Analyse geeigneter Einkristallspektren unter Berücksichtigung der Lagesymmetrien der Kationen gewinnen. Voraussetzung dafür ist die Kombination spektroskopischer und röntgenographischer Methoden. Nur über die Röntgenstrukturanalyse der Kristalle wird es möglich sein die Aufspaltung und Verschiebung der Terme der Elektronenspektren mit den Änderungen der Abstände und Winkel zu korrelieren.

Ein weiteres interessantes System ist die Mischkristallreihe $\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$. Die Fe^{2+} Kationen unterscheiden sich von den Co^{2+} Kationen durch einen um 6 % größeren Kationenradius und eine um 34 % kleinere mittlere U_{cfs} (spektroskopisch bestimmt). Es war reizvoll zu untersuchen, ob das Fe^{2+} -Kation ebenfalls eine der beiden Oktaederlagen bevorzugen würde. Bei natürlichen Olivinen konnte allerdings kein Hinweis auf die Bevorzugung einer Lage gefunden werden (51). Die bevorzugte Besetzung einer Lage könnte durch den Vergleich der Gitterkonstanten, der Elektronenspektren aber auch der Mössbauerspektren festgestellt werden. Von diesen Methoden sollte zunächst nur die Änderung der Gitterkonstanten untersucht werden.

6.1. Darstellung der Proben und röntgenographische Untersuchung

Die Mischsilicate der Reihe $\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$ wurden durch eine Feststoffreaktion aus definierten Gemengen von $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ dargestellt. Dazu wurden die ternären Ausgangsphasen Fe_2SiO_4 und Mg_2SiO_4 in bekannter Weise dargestellt (B.I. 3.).

Die sorgfältig vermischten Proben wurden in einer 50 Tonnen-Presse zu Stangen (Durchmesser: 5 - 10 mm, Länge: ca. 50 mm) gepreßt und im Hochvakuum bei 1050°C gesintert. Nach dem Abkühlen wurden die Stangen fein zermahlen, gepreßt und wieder gesintert. Dieser Vorgang wurde insgesamt dreimal wiederholt. Der Reaktionsgrad wurde durch IR-Spektren und anhand der Halbwertsbreite einiger Röntgenreflexe kontrolliert (Wellenlänge: CuK_{α}). Die Feststoffreaktion wurde als beendet angesehen, wenn die Halbwertsbreite der Reflexe auf die entsprechenden Werte der Ausgangssilicate abgesunken war. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Straumanisaufnahmen gemacht und entsprechend den Angaben in B.II, 2. ausgewertet.

6.2. Deutung der Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung

Die Variation des Elementarzellenvolumens der Mischkristallreihe $\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$ ist in Abb. 37. dargestellt.

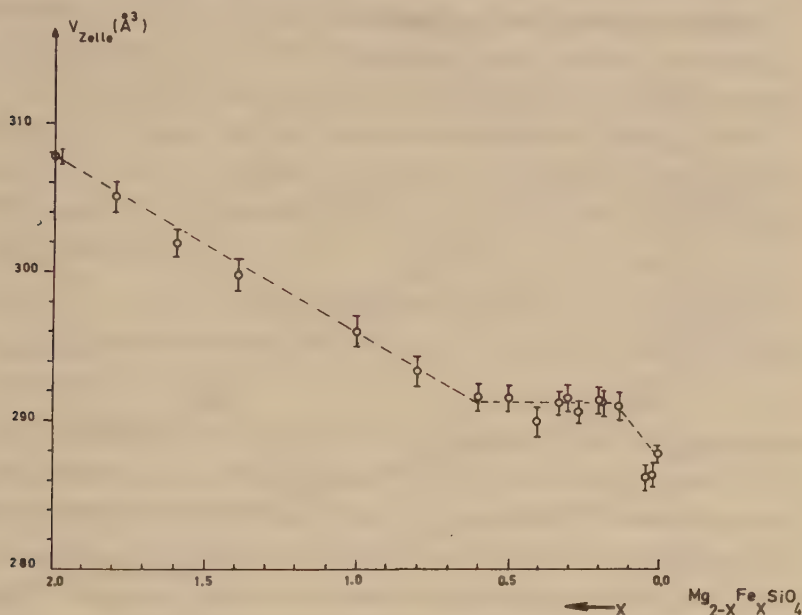


Abb. 37: Elementarzellenvolumen der Mischkristallreihe $\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$.

Abb. 37. zeigt, daß über den gesamten Bereich kein linearer Zusammenhang zwischen Volumen und Zusammensetzung besteht. Vielmehr kann man drei Bereiche unterscheiden.

- Bei sehr kleinen Eisenkonzentrationen ($x < 0.1$) nimmt das Elementarzellenvolumen schnell bis zu einem Wert von ca. $291.5 \text{\AA}^3$ zu und ändert sich
- zwischen $x \approx 0.1$ bis $x \approx 0.6$ nur wenig.
- Ab $x \approx 0.6$ steigt das Volumen bis zum Wert des reinen Fe_2SiO_4 ($307.9 \text{\AA}^3$) linear an.

In gleicher Weise ändert sich, wie Abb. 38. zeigt, die b-Achse. Auch hier kann man die erwähnten drei Bereiche unterscheiden. Die a-Achse zeigt ebenfalls einen Knick bei $x \approx 0.6$, aber der steile Anstieg bei kleinen Eisenmengen fehlt. Auch bei der c-Achse sind die beiden Bereiche wie bei der a-Achse schwach ausgeprägt.

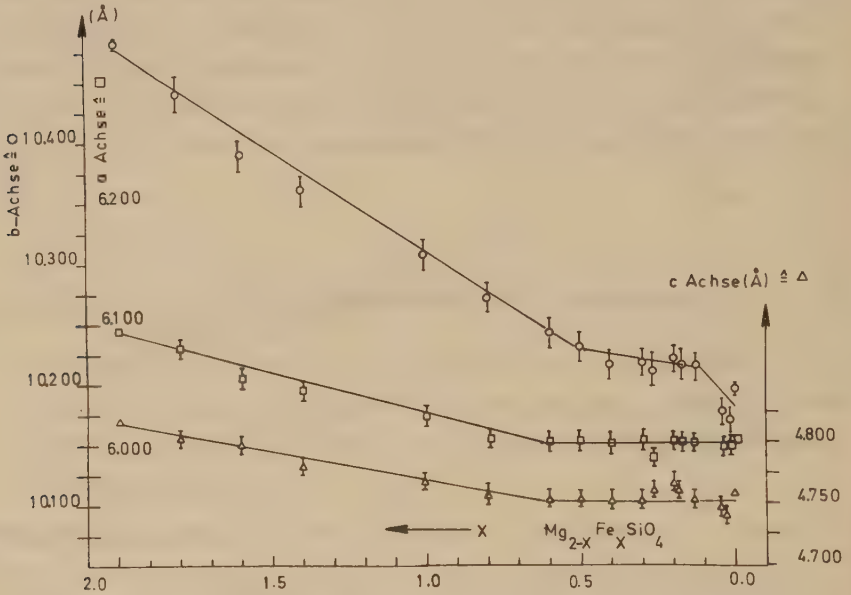


Abb. 38: Gitterkonstanten der Mischkristallreihe $\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$.

Im Gegensatz zum Co_2SiO_4 sind im Fe_2SiO_4 die mittleren Abstände bei der Oktaederlücken größer als im Mg_2SiO_4 (Tab. 62).

Tab. 62: Mittlerer Me-O Abstand im Mg_2SiO_4 - und Fe_2SiO_4 -Gitter.

Lage	mittlerer Me-O Abstand		(Å) $ \Delta $
	Mg_2SiO_4	Fe_2SiO_4	
C_1	2.094	2.161	0.067
C_s	2.130	2.179	0.049

Bei einer statistischen Besetzung beider Lagen durch die Fe-Atome würde man deshalb mit wachsendem Eisengehalt eine lineare Zunahme des Elementarzellenvolumens und eine ebensolche der Achsen erwarten. Die Abweichungen von der linearen Zunahme dieser Größen lassen sich am einfachsten erklären durch die Annahme, daß die Fe-Atome bevorzugt die C_s -Lücken besetzen. Der Einbau einer relativ kleinen Eisenmenge ($x \leq 0.1$) weitet das Mg_2SiO_4 -Gitter offensichtlich durch die kooperative Wirkung der Eisenatome auf. Da sich dies besonders auf die b-Achse auswirkt, kann man annehmen, daß das im Forsterit nur schwach gewellte Netz aus Mg (2)-Oktaedern (Tab. 46.) durch den Einbau der Fe-Atome stärker gewellt wird.

Bei $x \approx 0.1$ ist die Verzerrung der Me(2)-Oktaeder soweit fortgeschritten, daß ein weiterer Einbau von Eisenatomen keine wesentliche Änderung des Volumens bewirkt.

Ab $x \approx 0.6$ wird das Fe auch auf die C_i -Lage eingebaut. Bei einer bevorzugten Besetzung der Me(1)-Oktaeder mit den Fe-Atomen würde man eine lineare Zunahme der a-Achse erwarten, da sich die größeren Fe-Atome vorzugsweise in Richtung der Längsachse der Me(1)-Oktaederketten auswirken. Die Ausdehnung in die anderen beiden Richtungen ist eingeschränkt, da die Atome O(2), O(3), O(3), zweier benachbarter Me(1)-Oktaeder die Basisfläche eines SiO_4 -Tetraeders bilden. Die geringe Vergrößerung der a-Achse bis ca. 0.6 spricht gegen die Besetzung der Me(1)-Oktaeder. Erst ab $x \approx 0.6$ findet die erwartete Vergrößerung der a-Achse statt, was dafür spricht, daß nun beide Lagen gleichmäßig besetzt werden.

Es ist klar, daß der Einbau der Eisenatome auf die C_s -Lücken auch die C_i -Lücken beeinflusst. Aussagen über die gegenseitige Beeinflussung werden erst die Untersuchung der Einkristalle der Mischphasen bringen.

6.3. Der Einfluß der Reaktionstemperatur auf die unterschiedliche Besetzung der Lagen im Olivingitter

Am Beispiel der Mischkristallreihe $Mg_{2-x}Fe_xSiO_4$ konnte gezeigt wer-

den, daß die Fe-Atome nicht gleichmäßig über die Oktaederplätze verteilt sind. Andererseits fand man bei der Untersuchung natürlicher Olivine keinen Hinweis auf eine Abweichung von einer statistischen Verteilung der Kationen Mg^{2+} und Fe^{2+} (51). Dies spricht dafür, daß bei derartigen Verteilungsgleichgewichten die Temperatur eine wesentliche Rolle spielt. Allgemein kann man sagen, daß je höher die Reaktionstemperatur ist, desto eher stellt sich eine statistische Verteilung ein. Beim Abkühlen kann dann das Gleichgewicht eingefroren werden.

Dies kann thermodynamisch oder kinetisch bedingt sein. Man könnte z. B. die statistische Verteilung der Fe-Atome in natürlichen Olivinen auf die Bildungsbedingungen zurückführen. Nimmt man an, daß in den aus dem schmelzflüssigen Magma auskristallisierten Olivinen eine statistische Verteilung der Fe-Atome vorlag, dann hätte sich in der Abkühlperiode aus energetischen Gründen kein neues Gleichgewicht mehr eingestellt.

Beim Züchten von Einkristallen der Mischkristallreihen sollte deshalb eine möglichst niedrige Temperatur eingehalten werden. Die Hydrothermalsynthese dürfte das geeignetste Verfahren sein.

IV. Die Kraftkonstanten der SiO_4 -Bausteine im Olivvingitter

1. Einleitung

Wesentliche Bausteine des Olivvingitters sind die isolierten SiO_4 -Tetraeder. Durch die Kombination mit MeO_6 -Oktaedern zum Gitter wird ihre Punktsymmetrie zu C_s erniedrigt. Vernachlässigt man bei der Berechnung der Kraftkonstanten die weiteren Atome der Elementarzelle, dann entspricht diese Auswertung einer Lagegruppenanalyse (52).

Normalerweise treten bei Ionenkristallen mehr Schwingungen auf als die Lagegruppenanalyse für eine Baugruppe vorhersagen kann. In solchen Fällen ist eine Faktorgruppenanalyse (53) angebracht. Sie erfordert experimentell das Arbeiten mit polarisiertem Licht, z. B. mit der Ramanspektroskopie. Mit den vorhandenen Einkristallen war noch keine befriedigende derartige Messung möglich. Man kann jedoch in erster Näherung eine Lagegruppenanalyse durchführen, da diejenigen Frequenzen, an denen hauptsächlich Si-O Valenzschwingungen beteiligt sind, nicht weiter aufspalten. Dieses Vorgehen wird zulässig, weil die Bindungen in den MeO_6 -Oktaedern stark ionisch sind und im SiO_4 -Tetraeder einen hohen Kovalenzanteil haben. So berechnete Pauling für einen Si-O Abstand von $1.61 \text{ \AA}$ im SiO_4^{4-} Anion mit T_d -Symmetrie einen Beitrag von jeweils etwa 50 % für beide in Abb. 39. dargestellte mesomeren Grenzstrukturen (54). Dabei schließt die kovalente Grenzformel auch Formen mit Doppelbindungscharakter ein.

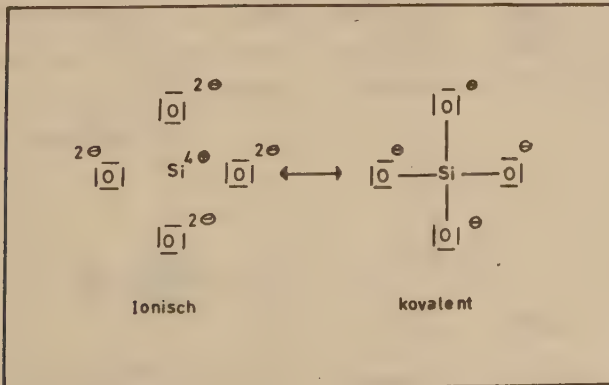


Abb. 39: Mesomere Grenzstrukturen des SiO_4^{4-} -Anions

Eine verfeinerte Betrachtung der Si-O Bindung im unverzerrten SiO_4^- Tetraeder auf der Basis der Theorie von Heitler und London ergab einen Ionizitätskoeffizienten von 0.44 für einen Bindungsabstand von $1.58 \text{ \AA}$ und 0.39 bei $1.56 \text{ \AA}$ (55).

Tarte (56) konnte die Schwingungen des SiO_4^- Tetraeders von den übrigen Schwingungen des Olivingitters trennen indem er das Si gegen Ge austauschte und die Verschiebung zu niederen Wellenzahlen mit den Si-O Schwingungen korrelierte. Er konnte weiterhin zeigen, daß infolge der unterschiedlichen Bindungsstärke in den beiden Koordinationspolyedern die inneren Schwingungen der SiO_4^- Einheit bei wesentlich höheren Wellenzahlen als die Schwingungen der Oktaeder auftreten. Dies erleichtert die Zuordnung. Kraftkonstanten wurden von Tarte allerdings nicht berechnet.

2. Lagegruppenanalyse des SiO_4^- Tetraeders

Das unverzerrte Tetraeder mit T_d Symmetrie hat 3 Schwingungsrassen mit 4 Schwingungsformen.

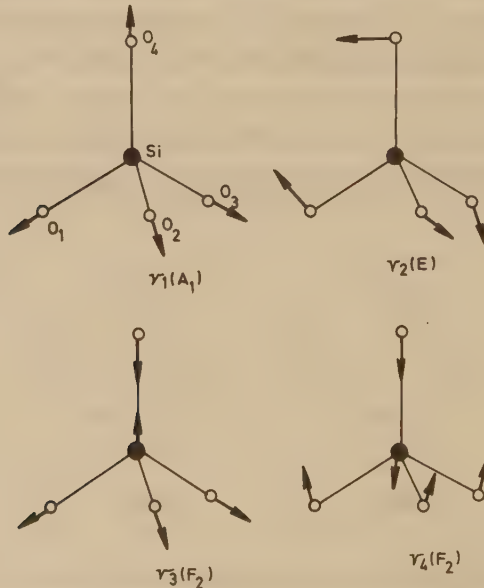


Abb.40: Schwingungen eines unverzerrten SiO_4^- Tetraeders

ν_1 ist eine reine Valenz-, ν_2 eine Deformationsschwingung. An den weiteren Schwingungen beteiligen sich außer den O-Atomen auch das Si, so daß die Schwingungen ν_3 und ν_4 zusätzlich Deformationscharakter haben.

Die 9 möglichen Schwingungen ($3N-6$) reduzieren sich zu 4 beobachtbaren, da die Schwingungen der Rasse F_2 dreifach und die der Rasse E zweifach entartet sind.

Die Symmetrierniedrigung zur Lagesymmetrie C_s der SiO_4 -Tetraeder hebt die Entartung auf. In der Charaktertafel Tab. 63. treten nur noch 2 Rassen A' und A'' auf.

Tab. 63: Charaktertafel der Symmetriegruppe C_s .

C_s	E σ_h			
A'	1	1	x, y, R_z	$x^2, y^2,$ z^2, xy
A''	1	-1	z, R_z, R_y	yz, xz

A' entspricht den zur Spiegelebene parallelen Schwingungen, A'' den antiparallelen.

Die Verteilung der 9 Schwingungen auf die zwei Rassen läßt sich aus einer Transformationsmatrix ableiten. In Abb. 46 ist das SiO_4 -Molekül in kartesischen Koordinaten auf

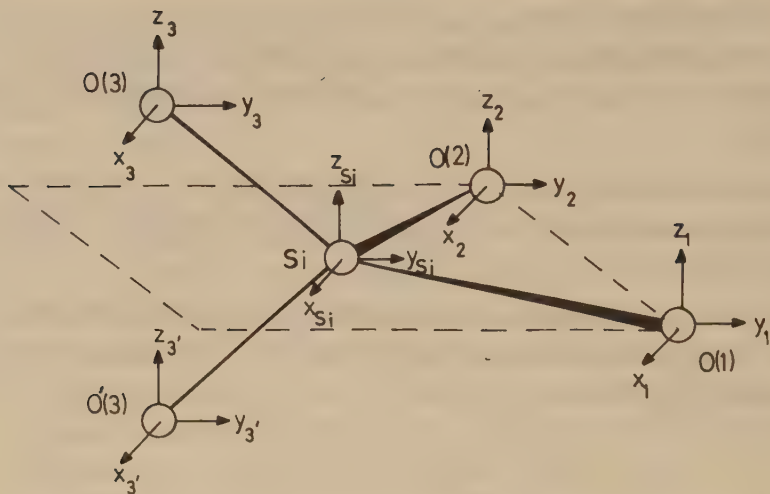


Abb. 41: Kartesische Koordinaten des SiO_4 -Moleküls.

Entsprechend diesem Koordinatensystem lassen sich für die beiden Symmetrioperationen E und σ_h zwei reduzible Transformationsmatrizen angeben. Die Transformationsmatrix für die Symmetrioperation E sieht folgendermaßen aus:

$$E \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \\ x_{3'} \\ y_{3'} \\ z_{3'} \\ x_{Si} \\ y_{Si} \\ z_{Si} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \\ x_{3'} \\ y_{3'} \\ z_{3'} \\ x_{Si} \\ y_{Si} \\ z_{Si} \end{bmatrix}$$

Aus dieser Matrix und der entsprechenden für die Symmetrieoperation σ_h erhält man die Charaktere der reduzierten Darstellung.

C_s	E	σ_h
χ	15	3

Die Zahl der irreduziblen Darstellungen, entsprechend der Zahl der Normalschwingungen, berechnet sich nach Gl. 40.

$$A^i = \frac{1}{g} \sum_{\text{Klassen}} n_R \chi(R) \chi_i(R) \quad \text{Gl. 40.}$$

g = Ordnung der Gruppe

n_R = Zahl der Elemente einer Klasse
für die R eine typische Symmetrieoperation ist.

$\chi(R)$ = Charakter der reduziblen Darstellung

$\chi_i(R)$ = Charakter der irreduziblen Darstellung

Daraus erhält man nach Abzug von Translationen und Rotationen für die Anzahl der Normalschwingungen pro Rasse:

$$\Gamma_{(\text{Vib})} = 6 A' + 3 A'' \quad \text{Gl. 41.}$$

Die Schwingungen des verzerrten Tetraeders lassen sich mit denen eines unverzerrten Tetraeders korrelieren. Dies ist in Tab. 64 in einer Korrelationstabelle dargestellt. In ihr sind zusätzlich die Aufspaltungen der Faktorgruppe angegeben, was zu erheblich mehr Schwingungen führt. Alle entsprechend der Lagesymmetrie C_s aufgespalteten Schwingungen sollten IR-aktiv sein.

Aus der Korrelationstabelle läßt sich nicht die Lage der A'' Komponenten relativ zu den A' Komponenten feststellen. Dies konnte erst anhand einer Modellrechnung (s.u.) erfolgen.

Tab. 64: Korrelationstabelle

	T_d	C_s	D_{2h}	Anzahl der, möglichen Schwingungen im IR	
	Freies Ion	Lage —	Faktorgruppe	Lage —	Faktorgr.
ν_1	$A_1(R)$	A'	$A_g, B_{2g}, B_{1u}, B_{3u}$	1	2
ν_2	$E(R)$	A' A''	$A_g, B_{2g}, B_{1u}, B_{3u}$ $A_u, B_{1g}, B_{3g}, B_{2u}$	2	3
$\nu_3(\nu_4)$ 3 4	$F_2(R, IR)$	A' A' A''	$A_g, B_{2g}, B_{1u}, B_{3u}$ $A_g, B_{2g}, B_{1u}, B_{3u}$ $A_u, B_{1g}, B_{3g}, B_{2u}$	3 (3)	5 (5)

3. Beobachtung der Schwingungen des SiO_4 -Tetraeders im IR-Spektrum

Die IR-Spektren wurden von KBr-Presslingen mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer Model 325 im Durchstrahlverfahren aufgenommen. Abbildungen der einzelnen Spektren finden sich im Anhang (D. II.).

In Tab. 65. sind die Frequenzlagen zusammengestellt. Dabei wurde angenommen, daß die ν_2 Schwingung nicht aufgespalten ist. Dies steht im Einklang mit einer orientierenden Berechnung der Frequenzen auf der Basis der Kraftkonstanten eines unverzerrten Tetraeders und der Geometrie des verzerrten Tetraeders (s.u.). Die Zuordnung der infolge der erniedrigten Symmetrie in drei Komponenten aufgespaltenen ν_3 bzw. ν_4 Schwingungen zu den Rassen A' und A'' erfolgte ebenfalls auf der Basis einer Modellrechnung.

Beim Ni_2SiO_4 , wo die A'' Komponente der ν_3 -Schwingung nur als Schulter

auftritt, wurde die Lage dieser Schwingung durch eine Gauss-Kurvenanalyse ermittelt.

Tab. 65: IR-Frequenzen der Olivine (in cm^{-1}). Die Zuordnung der A' und A'' Komponenten erfolgte über eine Modellrechnung (vergl. C.IV. 4.4.)

	ν_3			ν_1	ν_4			ν_2
	A'	A''	A'		A'	A''	A'	
Mg_2SiO_4	999	959	890	841	611	520	505	423
$\gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	930	910	850	818	560	515	495	335
Mn_2SiO_4	941	905	858	818	560	500	480	345
Fe_2SiO_4	945	915	870	829	561	501	475	360
Co_2SiO_4	948	920	865	823	567	500	480	370
Ni_2SiO_4	980	921	865	828	565	510	495	390

4. Normalkoordinatenanalyse des SiO_4 -Tetraeders

Die Normalkoordinatenanalyse des SiO_4 -Tetraeders wurde entsprechend der Wilsonschen F/G Matrixmethode durchgeführt (57). Allgemein läßt sich der Zusammenhang zwischen Kraftkonstanten, schwingenden Massen und ihrer geometrischen Anordnung durch die sogenannte Säkulargleichung wiedergeben.

$$|G \cdot F - E \cdot \lambda| = 0 \quad \text{Gl. 42.}$$

E = Einheitsmatrix

λ = Matrix der Eigenwerte. Die Eigenwerte λ_k ergeben sich aus den Schwingungsfrequenzen nach der Formel:

(ν in cm^{-1})

$$\lambda_k = 0.5891 \cdot 10^{-6} \nu_k^2 \quad \text{Gl. 42. a.}$$

Die G-Matrix steht in Beziehung zur kinetischen Energie des schwingenden Systems. Ihre Elemente erhält man aus den reziproken Atommassen und der geometrischen Anordnung der Atome. Die Elemente der F-Matrix sind die Kraftkonstanten des schwingenden Systems.

Zur Aufstellung der G- und F-Matrix geht man am besten von der in inneren Koordinaten aufgestellten g- und f-Matrix aus. Dabei entsprechen die inneren Koordinaten (Valenzkoordinaten) einem Koordinatensatz, den man durch eine lineare Transformation aus den kartesischen Koordinaten erhält (Gl. 43.).

$$s = B \cdot \xi \quad \text{Gl. 43.}$$

s = Matrix der inneren Koordinaten

B = Transformationsmatrix

ξ = Matrix der kartesischen Koordinaten

Gleichungen zur Berechnung der Elemente der g-Matrix wurden von Decius (58) angegeben (vergl. Programm G-Matrix/1 im Anhang D.I.).

Eine strenge Lösung der Säkulargleichung $|g \cdot f - E \cdot \lambda| = 0$ ist im Normalfall unmöglich, da zur Bestimmung der Elemente der f-Matrix (Kraftkonstanten) zuwenig Eigenwerte zur Verfügung stehen. Deshalb empfiehlt es sich, die Säkulargleichung unter Ausnützung der Molekülsymmetrie zu

vereinfachen.

So lassen sich die inneren Koordinaten in die sogenannten Symmetriekoordinaten transformieren, die Linearkombinationen der inneren Koordinaten sind.

$$S = U \cdot s \quad \text{Gl. 44.}$$

S = Matrix der Symmetriekoordinaten

U = Transformationsmatrix

s = Matrix der inneren Koordinaten

Mit der Transformationsmatrix U läßt sich entsprechend Gl. 45. und Gl. 46. die Ordnung der f - und g -Matrix oft beträchtlich heruntersetzen. Man erhält die G - und F -Matrix.

$$G = U \cdot g \cdot U' \quad \text{Gl. 45.}$$

$$F = U \cdot f \cdot U' \quad \text{Gl. 46.}$$

U' = die transponierte U -Matrix

Trotz dieser Vereinfachung ergibt sich normalerweise eine Lösungsmannigfaltigkeit, da die Zahl der Normalschwingungen ($3N-6$) kleiner als die Zahl der Symmetriekraftkonstanten (Elemente der F -Matrix) ist. Rechenverfahren die diese Schwierigkeit umgehen, beruhen auf Iterationsverfahren, die einen Satz vorgegebener Kraftkonstanten (F_0 -Matrix) solange verfeinern, bis eine möglichst optimale Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Schwingungsfrequenzen erreicht ist. Die resultierende F -Matrix setzt sich dann aus F_0 und den Verbesserungen ΔF_n der einzelnen Iterationsschritte zusammen,

$$F = F_0 + \Delta F_1 + \Delta F_2 + \dots + \Delta F_n \quad \text{Gl. 47.}$$

n = Nummer des Iterationszyklus

Die Elemente der F_o -Matrix lassen sich zumeist von ähnlichen Systemen übertragen. Zur Anpassung berechneter Eigenwerte an die beobachteten Eigenwerte wurde in dieser Arbeit das Verfahren der Eigenvektorübertragung (59) verwendet. Es gestattet beliebige Elemente F_{ij} der F-Matrix konstant zu halten. Die einzelnen Iterationsschritte laufen folgendermaßen ab:

Aus der Gleichung

$$G \cdot F \cdot L = L \cdot A \quad \text{Gl. 48.}$$

A = Diagonalmatrix der beobachteten Eigenwerte

L = Eigenvektormatrix

wird mit $F = F_{n-1}$

die Eigenvektormatrix L_{n-1} erhalten

$$\text{und aus } L_{n-1}^{-1'} \cdot A \cdot L_{n-1}^{-1} = F_n^O \quad \text{Gl. 49.}$$

L^{-1} = inverse Eigenvektormatrix

$L^{-1'}$ = inverse transponierte Eigenvektormatrix

die Matrix F_n^O berechnet, welche die beobachteten Frequenzen exakt wiedergibt. Die Elemente F_{ij} von F_n^O , welche konstant gehalten werden sollen, werden nun auf ihren Ausgangswert zurückgesetzt, woraus die Matrix F_n resultiert. Mit F_n werden dann neue Eigenvektoren nach Gl. 48. berechnet. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis eine optimale Anpassung der berechneten an die beobachteten Eigenwerte erreicht ist (ca. 4 - 6 mal).

In den folgenden Abschnitten sind die erwähnten Schritte detailliert für die SiO_4 -Tetraeder der Olivine behandelt.

4.1. Aufstellung der U-Matrix

Der Satz der 10 inneren Koordinaten, die einen verzerrten SiO_4 -Tetraeder der Symmetrie C_s beschreiben, ist in Abb. 42. dargestellt.

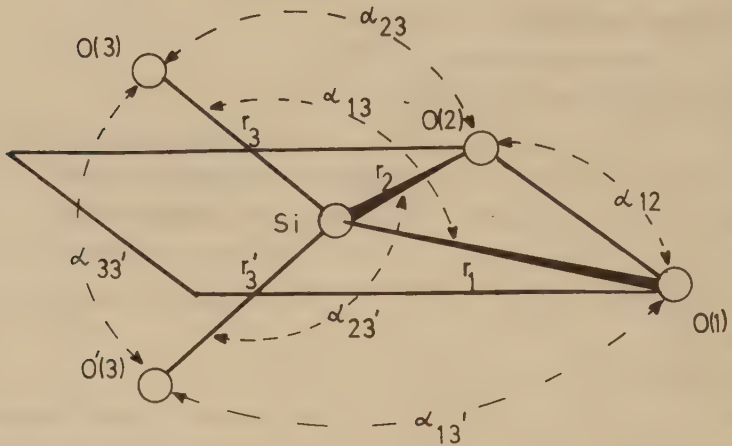


Abb. 42: Innere Koordinaten des SiO_4 -Tetraeders (Symmetrieäquivalente Winkelkoordinaten wurden nicht eingezeichnet).

Aus den inneren Koordinaten kann man unterschiedliche Sätze von Symmetriekoordinaten bilden. In der vorliegenden Arbeit wurde für den SiO_4 -Tetraeder der gleiche Koordinatensatz wie für CH_2ClBr (60) bzw. CHClBr_2 (61) gewählt.

Rasse A'

$$S_1 = \Delta r_1$$

$$S_2 = \Delta r_2$$

$$S_3 = 1/\sqrt{2} (\Delta r_3 + \Delta r'_3)$$

$$S_4 = 1/\sqrt{2} (\Delta \alpha_{33'} + \Delta \alpha_{13} + \Delta \alpha_{13'} - \Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{23'} - \Delta \alpha_{12'})$$

$$S_5 = 1/\sqrt{6} (\Delta \alpha_{13} + \Delta \alpha_{13'} - 2\Delta \alpha_{33'})$$

$$S_6 = 1/\sqrt{6} (\Delta \alpha_{23} - 2\Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{23'})$$

Rasse A''

$$S_7 = 1/\sqrt{2} (\Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{23'})$$

$$S_8 = 1/\sqrt{2} (\Delta r_3 - \Delta r'_3)$$

$$S_9 = 1/\sqrt{2} (\Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{13'})$$

Als redundante Symmetriekoordinate ergab sich:

$$S' = (\Delta \alpha_{33'} + \Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{23'} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{13'} + \Delta \alpha_{13'}) \equiv 0$$

Die aus der Transformation resultierende U-Matrix ist in Tab. 66. dargestellt.

	Δr_3	$\Delta r'_3$	Δr_2	Δr_1	$\Delta \alpha_{23}$	$\Delta \alpha_{23'}$	$\Delta \alpha_{13}$	$\Delta \alpha_{13'}$	$\Delta \alpha_{12}$	$\Delta \alpha_{33'}$
S_1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
S_2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
S_3	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0
S_4	0	0	0	$0 - 1/\sqrt{6}$	$- 1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	
S_5	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	0	$-2/\sqrt{6}$
S_6	0	0	0	0	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{6}$	0	0	$-2/\sqrt{6}$	0
S_7	0	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	0	0	0
S_8	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0
S_9	0	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	0

4.2. Aufstellung der G-Matrix

Zur Berechnung der G-Matrix wurde zunächst die g-Matrix nach Decius (58) berechnet (Programm GMATRIX/1 vergl. D.I.). Entsprechend Gl. 45, ließ sich die g-Matrix (des jeweiligen SiO_4 -Tetraeders) in die G-Matrix transformieren. Dabei wurden symmetriebedingt zwei G-Matrizen erhalten:

- a.) Rasse A' G^1 -Matrix mit der Ordnung 6
- b.) Rasse A'' G^2 -Matrix mit der Ordnung 3

Im Anhang (D. III.) sind die G-Matrizen sämtlicher Olivine angegeben.

4.3. Aufstellung der F-Matrix

Die Gleichungen der Symmetriekraftkonstanten F_{ij} als Linearkombination-

nen der auf inneren Koordinaten basierenden Kraftkonstanten f_{ij} finden sich in der Literatur für die Moleküle CH_2BrCl (60) und CHClBr_2 (61). Beide Moleküle haben wie die SiO_4 -Tetraeder der Olivine die Lagesymmetrie C_3 . Die Lösung der Säkulargleichung (Gl. 42.) ist einfach, wenn die Größenordnung der Symmetriekraftkonstanten bekannt ist. Diese lassen sich durch Übertragung der Symmetriekraftkonstanten eines unverzerrten SiO_4 -Tetraeders eingrenzen. Die fünf auf drei Rassen verteilten Symmetriekraftkonstanten des unverzerrten Tetraeders (Symmetrie: T_d) lauten:

$$\begin{aligned} \text{Rasse A} \quad F_{11} &= f_r + 3 f_{rr} \\ \text{Rasse E} \quad F_{22} &= f_\alpha - 2 f_{\alpha\alpha} + f_{\alpha\alpha}' \\ \text{Rasse } F_2 \quad F_{33} &= f_r - f_{rr} \\ F_{34} &= \sqrt{2} (f_{r\alpha} - f_{r\alpha}') \\ F_{44} &= f_\alpha - f_{\alpha\alpha}' \end{aligned}$$

Darin bedeuten:

$$\begin{aligned} f_r &= \text{Valenzkraftkonstante} \\ f_\alpha &= \text{Deformationskraftkonstante} \end{aligned}$$

Infolge der Kopplung der Schwingungen müssen, bei dem modellhaft gewählten Potentialfeld, außerdem auch Wechselwirkungskonstanten berücksichtigt werden. Im einzelnen handelt es sich um die Wechselwirkungen

$$\begin{aligned} f_{rr} & \quad \text{zweier Bindungen} \\ f_{r\alpha} & \quad \text{einer Bindung und dem anliegenden Winkel} \\ f_{r\alpha}' & \quad \text{einer Bindung und dem gegenüberliegenden Winkel} \\ f_{\alpha\alpha} & \quad \text{zwischen anliegenden Winkeln} \\ f_{\alpha\alpha}' & \quad \text{zwischen gegenüberliegenden Winkeln} \end{aligned}$$

Während die Symmetriekraftkonstante F_{11} und F_{22} durch je eine Schwingung in den Rassen A und E eindeutig bestimmt sind, stehen zur Berech-

nung der drei Symmetriekraftkonstanten der Rasse F_2 nur zwei Frequenzen zur Verfügung, so daß eine strenge Lösung nicht mehr möglich ist. Eingrenzende Bedingungen, die es gestatten, die Gleichungen doch zu lösen, wurden von Becher et al. (62) angegeben. Dabei wird davon ausgegangen, daß an den Schwingungen die inneren Koordinaten unterschiedlich beteiligt sind. Im Falle des Tetraeders (Symmetrie T_d) hat die ν_3 -Schwingung der Rasse F_2 überwiegend Valenzschwingungscharakter, die ν_4 -Schwingung der Rasse F_2 überwiegend Deformationscharakter. Eine entsprechende Beteiligung der inneren Koordinaten an diesen Schwingungen ist deshalb zu erwarten. Um ihr Ausmaß zu erfassen, erscheint es sinnvoll den Begriff der Potentialenergieverteilung zu betrachten.

Die Potentialenergie einer Schwingung setzt sich aus den Beiträgen der inneren Koordinaten zusammen. Der Potentialenergieanteil einer Kraftkonstante ist definiert als:

$$V_k(F_{tt'}) = \frac{F_{tt'} \cdot L_{tk} \cdot L_{t'k}}{\sum_{tt'} F_{tt'} \cdot L_{tk} \cdot L_{t'k}} \quad \text{Gl. 50.}$$

Darin bedeuten: L_{tk} die relative Amplitude (t = Index der inneren Koordinate, k = Index des Eigenwertes) der inneren Koordinate. V_k ist die relative Potentialenergie in bezug auf die Kraftkonstante $F_{tt'}$.

Man kann annehmen, daß zur Potentialenergie der Valenzschwingung die Deformationskonstante und zur Deformationsschwingung die Valenzkraftkonstante jeweils möglichst wenig beiträgt und, daß ferner die Anteile der Wechselwirkungskonstanten in beiden Schwingungen von ähnlich kleiner Größenordnung sind wie die jeweils untergeordnet beteiligte innere Koordinate.

Nimmt man weiter an, daß sich die Anteile der Deformationskonstante und der Wechselwirkungskonstante gegenseitig aufheben, so kommt man zu befriedigenden, auch mit anderen Methoden übereinstimmenden (Corioliskopplungskonstanten oder Frequenzen isotoper Moleküle), Ergebnissen. Die

Bedingung zur Potentialenergie der Valenzschwingung läßt sich in folgender Form angeben:

$$V_3(F_{33}) = \frac{F_{33} \cdot L_{33}^2}{\lambda_3} = 1 \quad \text{Gl. 51.}$$

In dieser Gleichung ist $V_3(F_{33})$ der Potentialenergieanteil der Valenzkoordinate an der Valenzschwingung ν_3 , F_{33} die Valenzkraftkonstante und L_{33} die zugehörige normierte Amplitude.

Bei der Übertragung dieses Verfahrens auf das SiO_4 -Tetraeder der Symmetrie T_d stößt man allerdings auf zusätzliche Schwierigkeiten, weil in der Literatur keine Frequenzen für einen unverzerrten SiO_4^{4-} Tetraeder zu finden sind; es ist noch nicht gelungen, ein SiO_4^{4-} -Anion in Lösung zu stabilisieren. In Kristallgittern sind alle isolierten SiO_4 -Tetraeder durch die Wirkung der Kristallkräfte in unterschiedlichem Maße verzerrt.

Krebs, Müller und Fadini (63) versuchten diese Schwierigkeit zu umgehen, indem sie die beim Übergang von T_d zur Lagesymmetrie C_s jeweils in drei Komponenten ($2A'$ und A'') aufspaltenden ν_3 - und ν_4 -Schwingungen mittelten. Dann konnte auf der Basis eines unverzerrten Tetraeders (γ Ca_2SiO_4 Parameter und Frequenzen) die Symmetriekraftkonstanten nach einem iterativen Näherungsverfahren (Fadini (64)) bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Näherung sind für den SiO_4^{4-} Tetraeder und einige andere XO_4 -Moleküle in Tab. 67. zusammengestellt.

Dieses Verfahren kann natürlich nur zu groben Werten für die Kraftkonstanten führen, reicht aber zur Aufstellung einer Matrix F_0 aus. Deshalb wurde dieses Vorgehen auch im Falle der einzelnen Olivintetraeder gewählt. Es erschien allerdings sinnvoller statt des von Krebs, Müller und Fadini gewählten mathematischen Lösungsverfahrens die chemisch sinnvollere Bedingung zur Potentialenergie (Gl. 51.) zu verwenden.

Tab. 67: Symmetrie- und Valenzkraftkonstanten von XO_4 -Molekülen (63).

a. Symmetriekraftkonstanten

XO_4	F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{34}	F_{44} (mdyn/Å)
SiO_4^{4-}	6.32	0.36	4.20	0.31	0.74
PO_4^{3-}	8.29	0.55	5.63	0.32	0.87
SO_4^{2-}	9.07	0.64	6.76	0.38	1.03
ClO_4^-	8.12	0.67	7.23	0.37	1.09

b. Kraftkonstanten der inneren Koordinaten

XO_4	f_r	f_{rr}	$f_\alpha - f_{\alpha\alpha}$	$f_\alpha - f_{\alpha\alpha'}$	$f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}$ (mdyn/Å)
SiO_4^{4-}	4.73	0.53	0.55	0.74	0.22
PO_4^{3-}	6.30	0.67	0.71	0.87	0.23
SO_4^{2-}	7.34	0.58	0.83	1.03	0.27
ClO_4^-	7.45	0.22	0.88	1.09	0.26

Die Abstände und Frequenzen der idealisierten SiO_4 -Tetraeder sind in Tab. 68. zusammengestellt.

Tab. 68: Mittlere Si-O Abstände der SiO_4 -Tetraeder und gemittelte Frequenzen.

Olivin	Si-O _{mittel} ($\text{\AA}$)	ν_3	ν_1	ν_4	ν_2 (cm^{-1})
Mg_2SiO_4	1.636	949	841	545	423
7 Ca_2SiO_4	1.646	897	818	523	335
Mn_2SiO_4	1.639	901	818	513	345
Fe_2SiO_4	1.638	910	829	512	360
Co_2SiO_4	1.635	911	823	516	370
Ni_2SiO_4	1.641	922	828	523	390

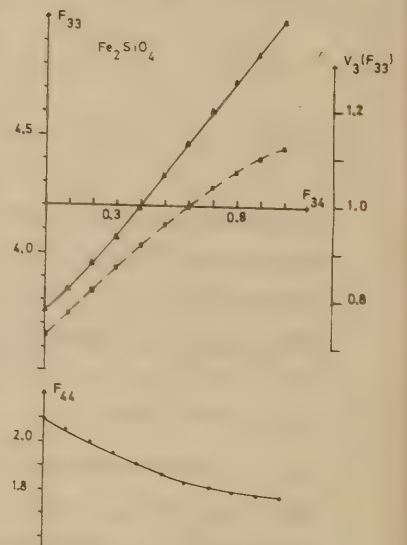
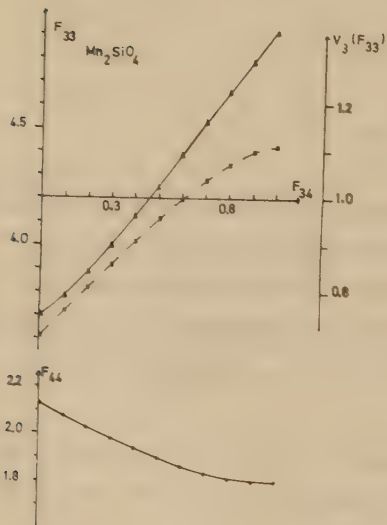
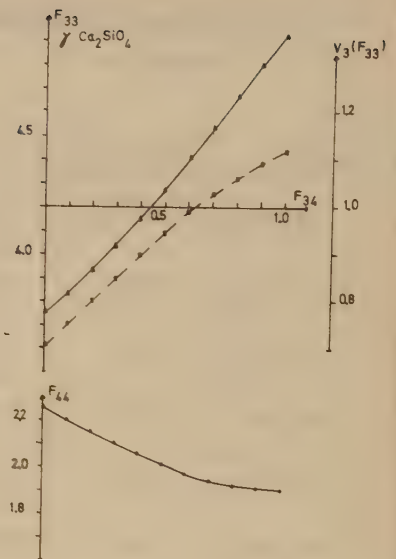
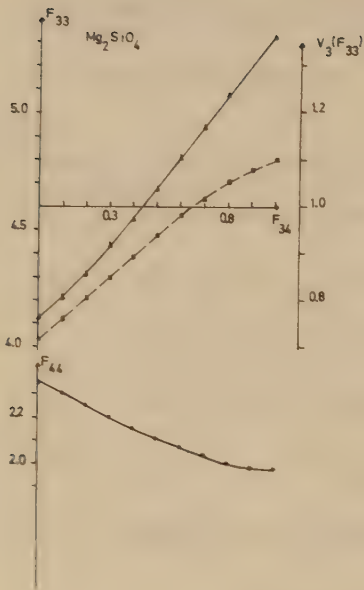
$$\text{Si-O}_{\text{mittel}} = [\text{Si-O (1)} + \text{Si-O (2)} + 2 \text{ Si-O (3)}] / 4$$

$$\nu_3 = [\nu_3 (\text{A}') + \nu_3 (\text{A}') + \nu_3 (\text{A}'')] / 3$$

$$\nu_4 = [\nu_4 (\text{A}') + \nu_4 (\text{A}') + \nu_4 (\text{A}'')] / 3$$

Auf der Basis der in Tab. 68. angegebenen Werte, der Geometrie eines unverzerrten Tetraeders und der Potentialbedingung $V_3(\text{F}_{33}) = 1$ wurden die in Tab. 69. angegebenen Symmetriekraftkonstanten berechnet. In Abb. 43. sind die Werte von F_{33} und F_{44} in Abhängigkeit von F_{34} und der Anteil von F_{33} an der Potentialenergie von ν_3 , $V_3(\text{F}_{33})$ (gestrichelte Kurve) aufgetragen.

Mit der Potentialbedingung erhält man die in Tab. 69. angegebenen Werte für F_{33} und F_{44} . Zum weiteren Vergleich ist in Tab. 69. die Valenzkraftkonstante der Si-O Bindung mitangegeben.



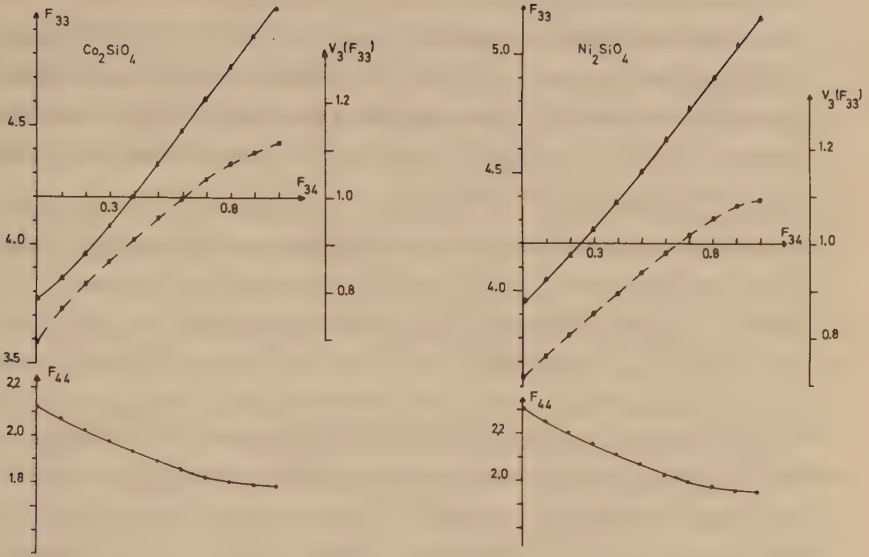


Abb. 43: Bestimmung der Symmetriekraftkonstanten F_{33} , F_{34} und F_{44} für unverzernte SiO_4 -Tetraeder.

Tab. 69: Symmetriekraftkonstanten der SiO_4 -Tetraeder (Symmetrie: T_d) in Olivinittern und Valenzkraftkonstante der Si-O Bindung.

Olivin	F_{11} (mdyn/Å)	F_{22} (mdyn. Å)	F_{33} (mdyn/Å)	F_{34} (mdyn)	F_{44} (mdyn. Å)	$f_{\text{Si-O}}$ (mdyn/ Å)
Mg_2SiO_4	6.67	1.28	4.88	0.65	2.05	5.32
$\gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	6.32	0.98	4.43	0.62	1.98	4.90
Mn_2SiO_4	6.31	0.87	4.38	0.60	1.86	4.86
Fe_2SiO_4	6.47	0.97	4.47	0.60	1.83	4.97
Co_2SiO_4	6.38	1.02	4.48	0.60	1.85	4.95
Ni_2SiO_4	6.46	1.13	4.71	0.63	2.00	5.14

Die so ermittelten Symmetriekraftkonstanten unterscheiden sich für die verschiedenen Olivine nur wenig. Die größte Variation hat die F_{11} -Kraftkonstante mit ca. 5 %. Eine große Variation ist auch nicht zu erwarten, da die mittleren Si-O Abstände (Tab. 68.) sich nicht besonders unterscheiden. Auf der Basis dieser Symmetriekraftkonstanten wurden die F_O -Matrizen der Olivine aufgestellt.

Zur Übertragung der berechneten F-Matrixelemente eines SiO_4 -Tetraeders der Symmetrie T_d auf einen SiO_4 -Tetraeder der Symmetrie C_s kann auf die Gleichungen der Symmetriekraftkonstanten des CH_2ClBr bzw. CHClBr_2 , ausgedrückt in den Kraftkonstanten der inneren Koordinaten, zurückgegriffen werden. Diese Moleküle haben infolge der Massenunterschiede der Ligandenatome die Lagesymmetrie C_s , weisen aber keine Winkelverzerrungen auf. Setzt man in die Gleichungen die Massen des Sauerstoffs und Silicium statt den Ligandenatomen bzw. des Kohlenstoffatoms ein, so erhält man die Gleichungen der Symmetriekraftkonstanten eines unverzerrten SiO_4 -Tetraeders aufgestellt für die Lagesymmetrie C_s . Da sich ein unverzerrter SiO_4 -Tetraeder auch in der höheren Lagesymmetrie T_d beschreiben läßt, sind die F-Matrizen (A' bzw. A'') der Lagesymmetrie C_s einfache Kombinationen der F-Matrizen der Lagesymmetrie T_d . Mit den in Tab. 69. angegebenen F-Elementen lassen sich somit die beiden Matrizen F_O^1 und F_O^2 aufstellen, die in ihrer Ordnung den symmetrieäquivalenten Matrizen G^1 und G^2 entsprechen.

4.4. Zuordnung der Frequenzen zu den Symmetrierassen

Zur Lösung der beiden Säkulargleichungen

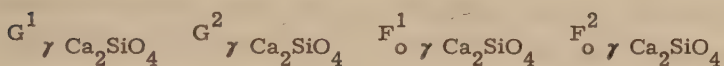
$$\left| G^1 \cdot F^1 - E^1 \cdot \lambda^1 \right| = 0 \quad \text{Gl. 52. a.}$$

$$\left| G^2 \cdot F^2 - E^2 \cdot \lambda^2 \right| = 0 \quad \text{Gl. 52. b.}$$

stehen insgesamt 9 Eigenwerte (3N-6) zur Verfügung. Sechs dieser Eigen-

werte entsprechen der Rasse A' und drei der Rasse A''. Aus dem IR-Spektrum läßt sich die Lage der A'' Komponente bei den in jeweils drei Komponenten aufgespaltenen Schwingungen ν_3 und ν_4 nicht angeben. (Bei der ν_2 -Schwingung wurde angenommen, daß sich die Komponenten A' und A'' überlagern.)

Deshalb wurde am Beispiel des γ Ca₂SiO₄ eine Modellrechnung durchgeführt. Auf der Basis der Matrizen:



d. h. mit G-Matrizen, welche die Geometrie des verzerrten SiO₄-Tetraeders beinhalten, und F-Matrizen, die entsprechend der obigen Näherung bestimmt worden waren, wurden die Frequenzen des SiO₄-Tetraeders berechnet. Abb. 44. zeigt, daß die berechneten Frequenzen in guter Übereinstimmung mit dem Spektrum stehen.

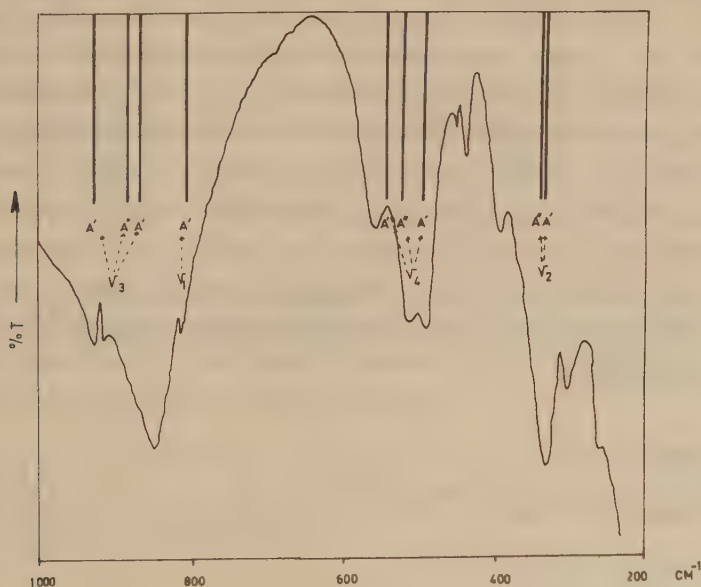


Abb. 44: Berechnung der Schwingungsfrequenzen des γ Ca₂SiO₄.
(T = Transmission)

Auch im berechneten Spektrum spalten die ν_3 bzw. ν_4 Schwingungen in jeweils drei Komponenten auf. Dabei ist die A'' Komponente jeweils die mittlere Schwingung und wird von zwei A'-Schwingungen flankiert. Das gleiche Bild ergab sich bei den anderen Olivinen. Damit konnte das Aufspaltungsbild des IR-Spektrum gedeutet werden.

Eine vorläufig noch ungeklärte Frage ist, ob die ν_2 -Schwingung stärker aufgespalten ist. Es läßt sich nicht ausschließen, daß die unterhalb der ν_2 -Schwingung liegende Bande noch zur SiO_4 -Deformationsschwingung gehört. Auch bei den anderen Olivinen treten solche zusätzlichen Banden auf. Diese Frage kann aber vorläufig vernachlässigt werden, da davon die Berechnung der primär interessierenden Valenzkraftkonstanten nicht beeinflußt wird.

4.5. Berechnung der Si-O Valenzkraftkonstanten

Zur Verfeinerung der F-Matrizen in den beiden Säkulargleichungen Gl. 52. a. und b. wurde nach der Methode der Eigenvektorübertragung vorgegangen. Dabei wurden zunächst die F_{ii}^1 und F_{ii}^2 Elemente der Hauptdiagonalen der beiden F-Matrizen und dann die Nebendiagonalglieder F_{ij}^1 und F_{ij}^2 ($i = j$) zur Variation freigegeben. Mit dem aus 4 Zyklen resultierenden Kraftkonstantensatz (Anhang D. IV.) ergab sich eine vollständige Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Frequenzen. Aus den so ermittelten Symmetriekraftkonstanten F_{11}' , F_{22}' , F_{33} und F_{88} lassen sich die Valenzkraftkonstanten in inneren Koordinaten bestimmen (Tab. 70.).

Es gilt:

$$\begin{aligned} f_{\text{Si-O}(1)} &= F_{11}^1 \\ f_{\text{Si-O}(2)} &= F_{22}^1 \\ f_{\text{Si-O}(3)} &= (F_{33}^1 + F_{88}^2)/2 \end{aligned}$$

Tab. 70: Si-O Valenzkraftkonstanten der Olivine (in mdyne/Å).

f(mdyne/Å)	Mg ₂ SiO ₄	γ Ca ₂ SiO ₄	Mn ₂ SiO ₄	Fe ₂ SiO ₄	Co ₂ SiO ₄	Ni ₂ SiO ₄
f _{Si-O(1)}	5.75	5.12	5.17	5.26	5.23	5.43
f _{Si-O(2)}	4.91	4.42	4.64	4.80	4.71	4.64
f _{Si-O(3)}	5.34	4.98	4.90	5.01	5.02	5.14

5. Bedeutung der Valenzkraftkonstanten

Es wäre naheliegend, die im vorigen Abschnitt berechneten Kraftkonstanten mit entsprechenden Werten anderer Silicate zu vergleichen. Leider stehen jedoch für andere Silicate kaum befriedigende Daten zur Verfügung. Man ist deshalb auf einen Vergleich mit nichtsilicatischen Verbindungen angewiesen.

Nach dem einfachen Modell der Kraftkonstante würde man erwarten, daß die Valenzkraftkonstante mit abnehmendem Kernabstand zunimmt. Man kann daher die Reihe der isostrukturellen, isoelektronischen Anionen XO₄ⁿ⁻ (X = Si, P, S, Cl) vergleichen, in der der Bindungscharakter erhalten bleibt. Wie Abb. 45. zeigt, besteht tatsächlich ein linearer Zusammenhang zwischen Valenzkraftkonstante und Kernabstand. Dabei wurden zunächst nur die nach einem Iterationsverfahren (Fadini) bestimmten Valenzkraftkonstanten mit den Werten unverzerrter SiO₄-Tetraeder der verschiedenen Olivingitter (Tab. 69.) verglichen.

Dabei sind die gemittelten Werte von SiO₄-Tetraedern aus Olivingittern mit kleinen Me²⁺-Kationen (Mg²⁺, Ni²⁺) zu größeren Kraftkonstanten und kleineren Kernabständen hin verschoben.

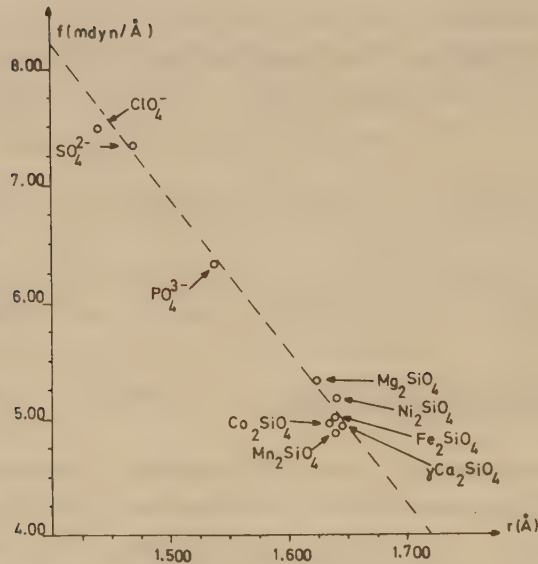


Abb. 45: Vergleich der Valenzkraftkonstanten und Kernabstände tetraedrischer XO_4^{n-} -Anionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{S}, \text{P}, \text{Si}$)

Der lineare Zusammenhang zwischen Valenzkraftkonstante und Kernabstand ist auch noch bei einem Vergleich der individuellen Si-O Werte gegeben (Abb. 46.).

Entsprechend den drei verschiedenen großen Si-O Abständen im SiO_4^- Tetraeder treten im Diagramm drei Punkteguppen auf. Die Streuung der Punkte dürfte in erster Linie auf die Genauigkeit der Bestimmung der Valenzkraftkonstanten, die etwa $\pm 0.05 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ beträgt, zurückzuführen sein.

Es fällt allerdings auf, daß einige Punkte von SiO_4^- Tetraedern aus Olivin-gittern mit kleinen (Mg^{2+}) und großen Kationen (Ca^{2+}) besonders stark von der Geraden abweichen.

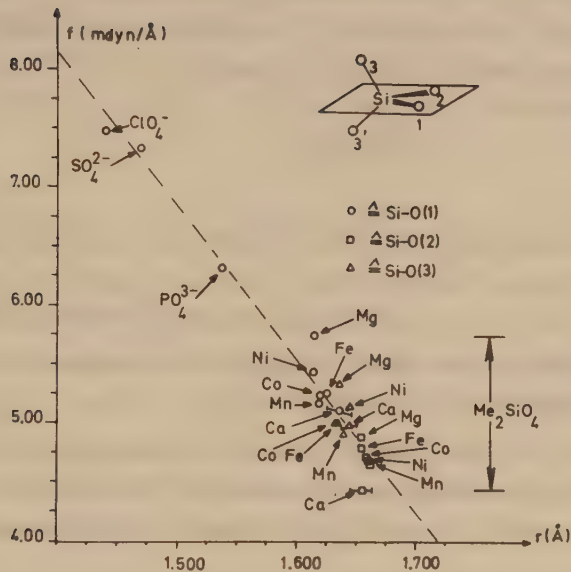


Abb. 46: Vergleich der Valenzkraftkonstanten und Kernabstände tetraedrischer XO_4^{n-} -Anionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{S}, \text{P}$) mit den Werten verzerrter SiO_4 -Tetraeder.

Hier werden wahrscheinlich die Grenzen einer Lagegruppenanalyse erkennbar, da der Einfluß der restlichen Baugruppen im Olivingitter auf die Frequenzen nur über eine Faktorgruppenanalyse zu erfassen ist. Dennoch weisen die beiden Abbildungen auf die prinzipielle Richtigkeit der Zuordnung der Frequenzen hin. Wieweit allerdings die Kraftkonstante sinnvoll zur Beschreibung von Bindungen herangezogen werden kann ist allerdings noch umstritten. Deshalb ist es von allgemeiner Bedeutung, nach Zusammenhängen zwischen Kraftkonstanten und anderen Bindungsgrößen zu suchen, die dem Chemiker geläufig sind.

So nimmt nach Pauling (54) innerhalb der erwähnten Reihe der Anionen XO_4^{n-} ($\text{X} = \text{Si}, \text{P}, \text{S}, \text{Cl}$) der Bindungsgrad mit abnehmendem Kernabstand zu. Pauling postuliert Bindungslängen für die idealisierte Einfach-

bindung ($= d_1$) und die idealisierte Doppelbindung ($= d_2$). Der tatsächlich beobachtete Bindungsabstand d_n ist mit diesen Grenzwerten über den Bindungsgrad n verknüpft nach der Beziehung:

$$d_n = d_1 - (d_1 - d_2) \frac{1.84 (n-1)}{0.84 n + 0.16} \quad \text{Gl. 53.}$$

Der Bindungsgrad ist danach ein Maß für den Doppelbindungscharakter einer Bindung. Ein anderes halbquantitatives Maß ist die Bindungsordnung p , die man aus einer MO-Betrachtung herleiten kann (Definition siehe unten). Für vergleichbare Verbindungen ergeben Bindungsordnung p und Bindungsgrad n ähnliche Werte.

Wie Abb. 47. zeigt, besteht zwischen dem Bindungsgrad und der Valenzkraftkonstante ein linearer Zusammenhang. Dabei wurden die von Pauling (54) angegebenen Werte für Einfach- und Doppelbindungen verwendet.

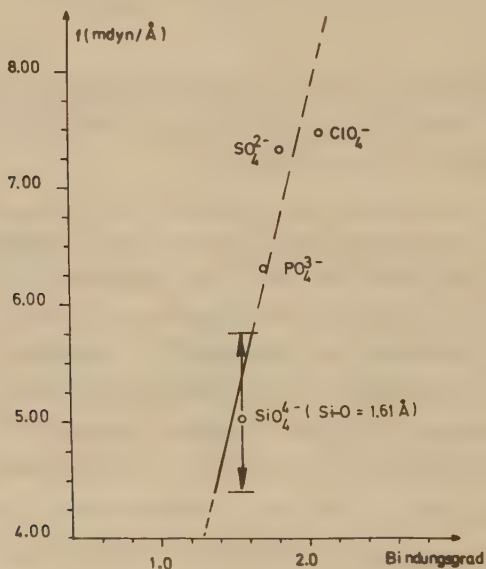


Abb. 47: Vergleich von Bindungsgrad und Valenzkraftkonstante tetraedrischer XO_4^{n-} -Anionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{S}, \text{P}, \text{Si}$).

Die große Streubreite der individuellen Si-O Werte läßt erwarten, daß sich der Doppelbindungscharakter der individuellen Si-O Bindungen in den Extremwerten um ca. 25 % unterscheidet. Auf Grund der Abb. 47. würde dies bedeuten, daß der mittlere Doppelbindungscharakter in der Reihe:



mit größer werdendem Kation Me^{2+} abnimmt.

Dies erscheint zunächst überraschend, da man neben der Kationengröße einen deutlichen induktiven Effekt entsprechend der Donorstärke und einen Einfluß der Kristallfeldstabilisierungsenergie erwarten würde. Andererseits muß man berücksichtigen, daß der Gittertyp nur für bestimmte Größenverhältnisse überhaupt stabil ist.

Um zu prüfen wie weit die Heranziehung solcher Bindungsgrößen überhaupt sinnvoll ist wurden in einem weiteren Vergleich statt der Anionen XO_4^{n-} einfache zweiatomige Moleküle XY herangezogen, für deren Bindungsgrößen man in der Literatur recht zuverlässige Werte findet.

Kernabstände (r_{XY}) und Kraftkonstanten (f_{XY}) sind z. B. über die Badger-Regel miteinander verknüpft.

$$r_{\text{XY}} = a + b / \sqrt[3]{f_{\text{XY}}} \quad \text{Gl. 54.}$$

Dabei sind a und b generelle Konstanten, die nur von der Stellung der Atome X und Y im Periodensystem abhängen. Diese und andere Regeln können das inverse Verhalten vieler Valenzkraftkonstanten und Kernabstände zumindestens qualitativ beschreiben. Geeignete zweiatomige Moleküle mit X aus der ersten Periode und Y aus der zweiten Periode des Periodensystems sind im Buch von Herzberg (65) tabelliert. Problematisch bleibt für den vorliegenden Fall der Vergleich zweiatomiger Moleküle mit fünfatomigen Molekülen SiO_4^{4-} . Wie Abb. 48. zeigt, lassen

sich nach der Badger-Regel die individuellen Si-O Abstände in eine lineare Beziehung zu den Kraftkonstanten setzen. Bei den geringen Unterschieden der Kernabstände könnte statt der dritten Wurzel auch direkt der Reziprokwert der Kraftkonstante zum Vergleich herangezogen werden.

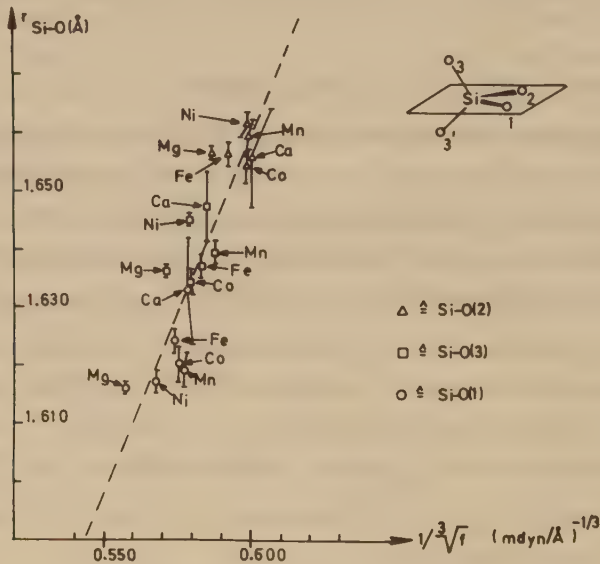


Abb. 48: Badger-Regel für Si-O Abstände und Valenzkraftkonstanten.

Die durch die Si-O Werte definierte Least-Square Gerade gilt auch für den Zusammenhang zwischen den Kernabständen und dem Reziprokwert der dritten Wurzel der Valenzkraftkonstante der zweiatomigen Moleküle (Abb. 49.).

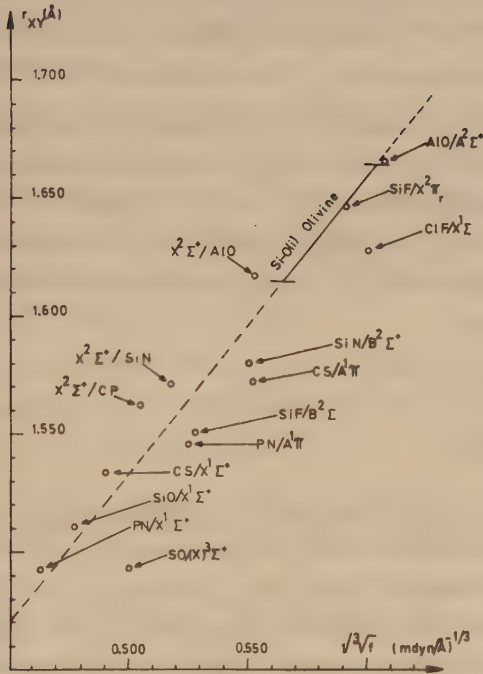


Abb. 49: Badger-Regel für zweiatomige Moleküle XY.

Die eingezeichnete Gerade entspricht der Verlängerung der Least-Square Gerade in Abb. 48.. Die Übereinstimmung ist besonders für die Grundzustände der Moleküle XY befriedigend, weniger aber für die angeregten Zustände. Die für Abb. 49. herangezogenen Werte für zweiatomige Moleküle sind im Anhang D. V. zusammengestellt. Dabei wurden die Kraftkonstanten f_{XY} aus den Schwingungsfrequenzen ω_{XY} und den reduzierten Massen μ_{XY} nach der Gleichung

$$f_{XY} = 5.8883 \cdot 10^{-7} \cdot \mu_{XY} \cdot \omega_{XY}^2 \quad (\text{mdyn/Å}) \quad \text{Gl. 55.}$$

berechnet.

In der Mehrzahl der zum Vergleich herangezogenen zweiatomigen Moleküle muß mit einem hohen Bindungsgrad gerechnet werden. Die eigenen Werte für die Si-O Bindung im SiO_4 -Tetraeder liegen vernünftig.

Die Anwendung derartiger Regeln und deren Bewertung ist immer etwas problematisch. Deshalb sollten zu einem weiteren Vergleich andere Bindungsgrößen herangezogen werden. Es boten sich hierfür die Bindungsordnung, Ladungsverteilung in einer Bindung und die Bindungsenergie an, die über das CNDO/2 Verfahren aus einer semiempirischen MO-Rechnung ermittelt werden können.

Die CNDO/2 Näherung

Das CNDO/2 Verfahren (Complete Neglect of Differential Overlap) behandelt nur die Valenzelektronen ausführlich im Sinne einer MO-Rechnung. Die inneren, abgeschlossenen Elektronenschalen werden als zum Kern gehörig betrachtet, so daß das Kernpotential modifiziert wird. Die Eingabedaten und das Rechenverfahren wurden in einem Buch von Pople (66) ausführlich beschrieben. Für die Bindungsenergie E_b (Kcal/Mol) liefert die CNDO/2 Näherung relativ schlechte Werte. Als nächstliegende Größe ergibt sich die Bindungsordnung p_{XY} . Dabei ist die Gesamtbindungsordnung p_{XY} als die Summe der Partiellen Bindungsordnungen p_{XY}^j definiert. Es gilt:

$$p_{XY}^j = c_{jX} \cdot c_{jY} \quad \text{Gl. 56.}$$

$$p_{XY} = \sum_{\text{Elektronen}} p_{XY}^j = \sum_j n_j \cdot c_{jX} \cdot c_{jY} \quad \text{Gl. 57.}$$

c_{jX} und c_{jY} sind die Koeffizienten
der MO's

p_{XY} ist die partielle Bindungsordnung

n_j ist die Anzahl der Elektronen im
 j^{ten} MO

Die so definierte Bindungsordnung ist ein formales Maß für die Bindungskraft und kann deshalb besonders gut mit den Valenzkraftkonstanten verglichen werden.

Zur Berechnung dieser Bindungsgrößen wurde ein von Dr. Kroner zur Verfügung gestelltes CNDO/2 Programm verwendet. Neben den erwähnten zweiatomigen Molekülen XY sollten die Bindungsgrößen auch für einen unverzerrten SiO_4^{4-} -Tetraeder (Symmetrie T_d) berechnet werden. Als Si-O Abstand wurde ein Wert von $1.63 \text{ \AA}$ gewählt, was etwa dem mittleren Si-O Abstand der Olivine entspricht.

Die nach der CNDO/2 Näherung bestimmten Bindungsgrößen p_{XY} (= Bindungsordnung), E_b (= Bindungsenergie) und die Ladungsverteilung sind in Tab. 71. zusammengestellt.

Tab. 71: Nach der CNDO/2 Näherung berechnete Bindungsgrößen.

Molekül (Bindung)	Zustand	Ladung auf:		p_{XY}	E_b (Kcal/Mol)
		Atom-X	-Y		
AlO	$X^2 \Sigma^+$	keine Konvergenz			
ClF	$X^1 \Sigma$	0.15	-0.15	1.17	-168.7
CS	$X^1 \Sigma^+$	-0.12	0.12	2.81	-320.6
CP	$X^2 \Sigma^+$	0.18	0.82	2.92	- 47.0
PN	$X^1 \Sigma^+$	keine Konvergenz			
SiF	$X^2 \Pi_r$	1.19	-1.19	1.39	121.2
SiO	$X^1 \Sigma^+$	0.30	-0.30	2.45	-115.7
SiN	$X^2 \Sigma^+$	0.96	0.04	2.17	45.8
SO	$(X)^3 \Sigma^-$	0.22	-0.22	2.33	-193.4
BCl	$X^1 \Sigma$	0.00	-0.00	1.64	-257.1
Si-O (SiO_4^{4-})		-0.47	-0.88	1.63	133.9

Ähnlich wie zwischen dem Bindungsgrad und der Valenzkraftkonstante wurde auch zwischen der Bindungsordnung p_{XY} und der Valenzkraftkon-

stante eine lineare Beziehung gefunden. Die Abweichungen von der Geraden sind allerdings im Mittel größer als für den Zusammenhang Bindungsgrad/Valenzkraftkonstante (Abb. 50).

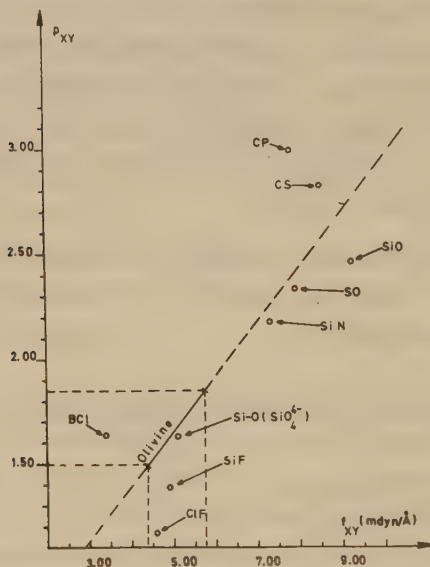


Abb. 50: Vergleich von Bindungsordnung und Valenzkraftkonstante.

Erwartungsgemäß nimmt die Valenzkraftkonstante mit steigender Bindungsordnung zu. Die mittlere Bindungsordnung im SiO₄-Tetraeder ergibt sich zu 1.63. Dieser Wert ist größenordnungsmäßig vernünftig; Pauling gibt den Bindungsgrad der Si-O Bindung (1.61 Å Bindungsabstand) mit 1.55 an. Aus der Lage der Gerade in Abb. 50, ergibt sich mit den Extremwerten der individuellen Si-O Kraftkonstanten ein Bereich von etwa 1.50 bis 1.85 in der Bindungsordnung. Dies entspricht einem Unterschied von etwa 23 % in den Extremwerten der Si-O Bindungsordnungen. Der Zusammenhang zwischen der errechneten Bindungsordnung p_{XY} und dem Kernabstand ist in Abb. 51, hergestellt. Hier ergibt sich kein einfacher linearer Zusammenhang und ein solcher ist auch theoretisch nicht zu

erwarten.

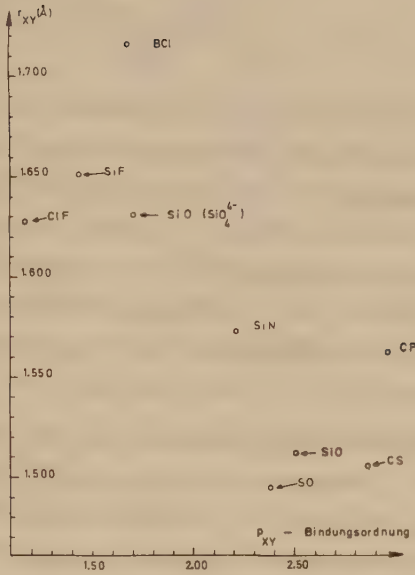


Abb. 51: Vergleich von Bindungsordnung und Kernabstand.

Bei diesen Rechnungen fallen als weitere Größen die Ladungen auf den Atomen und Bindungsenergien an. Bei beiden Größen ist aber ein Vergleich der Ergebnisse der XY-Moleküle und des SiO_4^{4-} -Tetraeders äußerst problematisch.

V. Einfluß der Kationen auf die Anisotropie der Verzerrung des Olivingitters

1. Einleitung

Die individuellen Me-O Abstände der verschiedenen MeO_6 -Oktaeder in den Olivinen sind zum Teil recht unterschiedlich (Abb. 25 und 26.). So nimmt z. B. der kürzere Me(2)-O(3) Abstand vom Mn_2SiO_4 zum Fe_2SiO_4 viel stärker ab als alle anderen Me(2)-O Abstände. In den entsprechenden Me(1)-Oktaedern verkürzt sich der Me(1)-O(1) Abstand stärker als die anderen Me(1)-O Abstände. Wenn die Bindungsverhältnisse in den Oktaedern gleich wären, dann sollte ein einfacher Zusammenhang zwischen der Größe der Kationen und der Gitterverzerrung existieren.

Zur Deutung der oben erwähnten Verkürzung einzelner Bindungen der MeO_6 -Oktaeder, die zu einer weiteren Verzerrung der Oktaeder führt, kann man am einfachsten annehmen, daß sich der durch die Anpassung der Gitterbausteine-Tetraeder und Oktaeder-bedingten Gitterverzerrung

φ_{Gitter} eine zusätzliche elektronische, von der Konfiguration des Zentralkations abhängige Komponente $\varphi_{\text{Elektronisch}}$, überlagert.

Die resultierende Gesamtverzerrung φ_{Gesamt} läßt sich dann als die Summe der beiden Einzelverzerrungen formulieren.

$$\varphi_{\text{Gesamt}} = \varphi_{\text{Gitter}} + \varphi_{\text{Elektronisch}} \quad \text{Gl. 58.}$$

2. Die Verzerrung der Bausteine im Olivingitter

Für eine systematische Betrachtung der Verzerrung der Bausteine muß eine mittlere Verzerrung definiert werden. Zur Charakterisierung der Verzerrung der Bausteine wurden die Abstandsverzerrung A und die Winkelverzerrung D als separate Größen herangezogen. Dabei wurde für die Abstandsverzerrung die Gleichung definiert:

$$A_{Ok} = \sqrt{\frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left[\frac{MeO(i) - \overline{MeO}}{\overline{MeO}} \right]^2} \cdot 100 \quad \text{Gl. 59. a.} \quad (42)$$

$$A_{Te} = \sqrt{\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \left[\frac{SiO(i) - \overline{SiO}}{\overline{SiO}} \right]^2} \cdot 100 \quad \text{Gl. 59. b.}$$

A_{Ok} Verzerrung des Oktaeders(%)

A_{Te} Verzerrung des Tetraeders(%)

$MeO(i)/SiO(i)$ individuelle Abstände(Å)

$\overline{MeO}/\overline{SiO}$ mittlere Abstände (Å)

In ähnlicher Weise wurde die Winkelverzerrung definiert:

$$D_{Ok} = \frac{1}{12} \sum_{i,j} | (O(i)MeO(j) - 90) | \quad \text{Gl. 60. a.}$$

$$D_{Te} = \frac{1}{6} \sum_{i,j} | (O(i)SiO(j) - 109.47) | \quad \text{Gl. 60. b.}$$

D_{Ok} Verzerrung des Oktaeders
(Grad)

D_{Te} Verzerrung des Tetraeders
(Grad)

$O(i)MeO(j)/O(i)SiO(j)$ individuelle
Winkel

Die damit errechneten Werte sind in Tab. 72. zusammengefaßt.

Tab. 72: Mittlere Verzerrung der Bausteine der Olivine.

Lage:	A _{Ok}		A _{Te}	D _{Ok}		D _{Te}	A ir D ir Gra
	Me(1)	Me(2)	Si(1)	Me(1)	Me(2)	Si(1)	
Mg ₂ SiO ₄	1.29	3.37	0.86	7.79	6.31	6.34	
γ Ca ₂ SiO ₄	1.34	2.17	0.59	11.37	9.09	4.67	
Mn ₂ SiO ₄	1.55	3.57	0.86	9.01	7.17	5.30	
Fe ₂ SiO ₄	2.43	4.61	0.70	8.84	7.27	5.32	
Co ₂ SiO ₄	2.00	3.57	0.75	8.14	6.45	5.85	
Ni ₂ SiO ₄	0.92	2.75	0.96	7.45	5.61	5.33	

In Abb. 52. sind die Winkelverzerrungen der Bausteine gegen die Kationenradien aufgetragen. Es ergibt sich für alle Lagen (SiO₄, Me(1)O₆ und Me(2)O₆) ein praktisch linearer Zusammenhang. Bei den SiO₄-Tetraedern sinkt die Winkelverzerrung mit größer werdendem Kationenradius, bei den beiden MeO₆-Oktaedern steigt die Winkelverzerrung fast linear an.

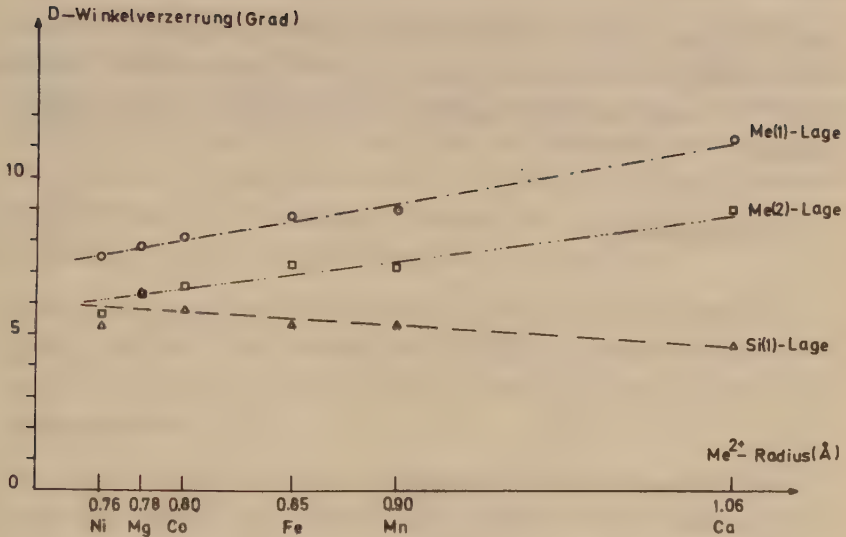


Abb. 52: Korrelation der Winkelverzerrung der Olivinbausteine mit den Kationenradien Me^{2+} .

In der Abb. 53, ist die entsprechende Abstandsverzerrung gegen den Kationenradius aufgetragen. Dabei ändert sich die Abstandsverzerrung der SiO_4 -Tetraeder nur sehr wenig. Für die beiden MeO_6 -Oktaeder ergibt sich keine einfache lineare Beziehung.

Die zweite Abbildung läßt sich am ehesten so interpretieren, daß ein zusätzlicher elektronischer Effekt im Sinne von Gl. 58 auftritt, der sich der Gitterverzerrung überlagert. Da die Winkelverzerrung eine lineare Funktion der Kationenradien ist, erscheint es auch gerechtfertigt, die Abstandsverzerrung isoliert zu betrachten.

Eine Möglichkeit zur Deutung dieses elektronischen Effektes besteht in der Heranziehung der Kristallfeldstabilisierungsenergie U_{cfs} und des Jahn-Teller Effektes. Dabei nimmt die U_{cfs} in der Reihe

$\text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ zu. Der Jahn-Teller Effekt sollte sich am stärksten beim Fe^{2+} auswirken. Die Definition des Jahn-Teller Effektes lautet:

Jedes beliebige nichtlineare Molekül (Ion) in einem entarteten elektronischen Zustand ist instabil und versucht sich auf irgendeine Art zu verzerren, so daß die Symmetrie heruntergesetzt und der entartete Zustand aufgehoben wird.

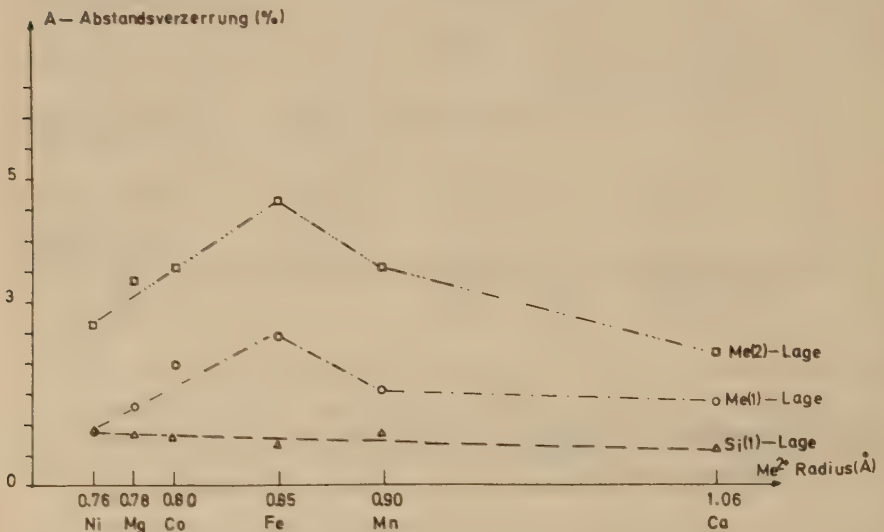


Abb. 53: Korrelation der Abstandsverzerrung der Bausteine im Olivin-gitter.

Beispielsweise ist der Elektronenzustand von Cu^{2+} ein entarteter E_g -Zustand (Konfiguration $t_{2g}^6 e_g^3$). Dem Jahn-Teller-Theorem zufolge kann die oktaederische Umgebung um ein Cu^{2+} nicht stabil sein, sondern muß sich verzerren. In dieser Definition des Jahn-Teller Effektes wird allerdings nichts über Richtung und Ausmaß der Verzerrung ausgesagt.

Die Diskussion des Jahn-Teller Effektes erfolgt häufig in vereinfachten

Bildern. So kann man beim Cu^{2+} in oktaederischer Umgebung die Annahme machen, daß von den beiden e_g -Orbitalen das $d_{x^2-y^2}$ Orbital doppelt und das d_{z^2} einfach besetzt ist. Dann sind vier Anionen in der xy-Ebene mehr von der elektrostatischen Anziehung des Cu^{2+} abgeschirmt als die axialen Liganden, die dann dichter an das Zentralkation heranrücken können. Im umgekehrten Fall, wenn das $d_{x^2-y^2}$ Orbital einfach und das d_{z^2} -Orbital doppelt besetzt sind, werden die vier Liganden in der xy-Ebene näher an das Kation rücken als die z-axialen.

Beide Fälle beobachtet man tatsächlich. In den CuF_6 -Oktaedern des K_2CuF_4 sind zwei Cu-F Abstände kurz und die vier anderen länger. Beim CuCl_2 , CuBr_2 und CuF_2 treten umgekehrt vier kürzere und zwei längere Abstände auf.

Wie problematisch ein solches vereinfachtes Bild ist, zeigt sich beim CuCl_2 und CsCuCl_3 (CuCl_6 -Oktaedern). In beiden Verbindungen sind vier in einer Ebene liegende Cu-Cl Abstände gleichlang, die beiden axialen Cu-Cl Abstände aber verschieden lang.

Nach diesem einfachen Bild könnte auch bei einem Fe^{2+} Ion in oktaederischer Umgebung ($t_{2g}^4 e_g^2$) ein Jahn-Teller-Effekt zu beobachten sein. Allerdings sollte er sich in viel geringerem Maße auf die Abstände der Liganden auswirken, da die T_{2g} -Orbitale in geringerem Maße als die e_g -Orbitale aufgespalten sind. Nach dem einfachen Aufspaltungsbild würde man beim Fe^{2+} zwei nähere und vier weiter entfernte Liganden erwarten. Dies würde zu einer Stabilisierung von $2/3 \delta_2$ führen (zur Definition von δ_2 vergl. Abb. 29.).

Eine derartige auf den Jahn-Teller Effekt zurückzuführende Verzerrung wird beim FeF_2 diskutiert das im Rutilgitter kristallisiert. Im selben Gittertyp kristallisieren auch MnF_2 , CoF_2 und NiF_2 . Außer beim FeF_2 unterscheiden sich die einzelnen Me-F Abstände der MeF_6 -Oktaeder nur wenig.

Tab. 73: Me-F Abstände in Rutilgittern (Me= Mn, Fe, Co, Ni).

Standardabweichungen in Klammern (67).

Abstand (Å)	Anzahl	MnF ₂	FeF ₂	CoF ₂	NiF ₂
(Me-F) ₁	4	2.13 ₂ (9)	2.12 ₂ (9)	2.04 ₆ (9)	2.01 ₈ (9)
(Me-F) ₂	2	2.10 ₂ (13)	1.99 ₃ (13)	2.03 ₂ (13)	1.98 ₆ (13)

Diese Verzerrung der FeF₆-Oktaeder entspricht genau dem einfachen Orbitalbild. Allerdings fällt beim Vergleich der jeweils zwei Gruppen von Me-F Abständen auf, daß die (Me-F)₂ Abstände systematisch um einen kleinen Betrag kleiner als die (Me-F)₁ Abstände sind, was auf die Gitterkräfte zurückgeführt werden kann. Die nach Gl. 59. a. berechneten Abstandsverzerrungen der MeF₆-Oktaeder sind in Tab. 74. zusammengestellt.

Tab. 74: Verzerrung der MeF₆-Oktaeder in Rutilgittern.

	MnF ₂	FeF ₂	CoF ₂	NiF ₂
A _{Ok} (%)	0.67	2.93	0.32	0.75

Wie die FeO₆-Oktaeder im Olivin gitter so sind auch die MeF₆-Oktaeder im FeF₂-Gitter viel stärker verzerrt als in den anderen in Tab. 73. angeführten Fluoriden. Es ist deshalb naheliegend, in Analogie dazu die Verzerrung der FeO₆-Oktaeder im Fe₂SiO₄ auf einen Jahn-Teller Effekt zurückzuführen. Allerdings muß man im Gitter der Olivine mit einem größeren Anteil an Gitterverzerrung rechnen, der sich (vergl. Tab. 72.) besonders auf die Me(2)-Oktaeder auswirkt. Man könnte nun versuchen auch die Abstandsverzerrung in einen elektronischen Anteil, bedingt durch die Elektronenkonfiguration der Kationen, und einen Gitteranteil (vergl. Gl. 58.) nach $A_{\text{Gesamt}} = A_{\text{Gitter}} + A_{\text{Elektronisch}}$ aufzutrennen.

Bei Verbindungen Mg_2SiO_4 und Mn_2SiO_4 mit d^0 bzw. d^5 -Kationen sollte kein Jahn-Teller Effekt, sondern nur ein Gitterbeitrag auftreten.

Um den elektronischen Beitrag zur Gesamtverzerrung $A_{\text{Elektronisch}}$ zu bestimmen, könnte man deshalb beim Fe_2SiO_4 und Co_2SiO_4 von der Gesamtverzerrung den Gitterbeitrag des Mg_2SiO_4 bzw. Mn_2SiO_4 abziehen. Dies wurde in Tab. 75. durchgeführt. Dabei wurden die gemittelten Mg_2SiO_4 bzw. Mn_2SiO_4 -Werte verwendet.

Tab. 75: Gitter- und elektronischer Anteil der Abstandsverzerrung der Oktaeder im Olivvingitter (%).

Mg_2SiO_4		Mn_2SiO_4		Co_2SiO_4		Fe_2SiO_4	
Lage: Me(1)	Me(2)	Me(1)	Me(2)	Me(1)	Me(2)	Me(1)	Me(2)
A_{Gesamt} 1.3	3.4	1.5	3.6	2.0	3.6	2.4	4.6
$A_{\text{Elektr.}}$ 0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.1	1.0	1.1
A_{Gitter} 1.3	3.4	1.5	3.6	1.4	3.5	1.4	3.5

Daß eine solche Aussage problematisch ist, ergibt sich bei der Berücksichtigung von $\gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4$. Auch für diese Verbindung sollte der elektronische Anteil $A_{\text{Elektr.}}$ null sein. Ein Vergleich der Werte von Mg_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 und $\gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ zeigt aber, daß sich unter Einbeziehung von $\gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ kein linearer Zusammenhang zwischen Kationenradius und der Verzerrung ergibt. Dies kann einerseits mit der Genauigkeit der Strukturbestimmung zusammenhängen (1198 photometrisch vermessene Reflexe; integrierte Weissenbergaufnahmen von 7 Schichten) oder durch eine nichtlineare Zunahme der Verzerrung bei den besonders großen Ca^{2+} -Ionen bedingt sein. Bekanntlich liegt $\gamma \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ an der Grenze des Stabilitätsbereiches der Olivine.

Eine weitere Größe, die unter Umständen nicht genügend berücksichtigt

wurde, ist die Kristallfeldstabilisierungsenergie U_{cfs} . Beschreibt man die unterschiedlich langen Me-O Abstände mit dem Bild von unterschiedlich ausgeprägten Potentialmulden, dann sollte sich die U_{cfs} bevorzugt in die Richtung der flachsten Potentialmulden auswirken. Die Gitterverzerrung könnte zu einer anisotropen Auswirkung der U_{cfs} führen.

3. Ausblick

Auf der Basis der einfachen Kristallfeldtheorie lassen sich eine Reihe von Aussagen über die Bindung in den MeO_6 -Oktaedern machen. Die Verzerrung der Oktaeder und vor allem die Variation der individuellen Me-O Abstände lassen sich damit allerdings nicht befriedigend deuten; zumindestens müssen sie durch zusätzliche Annahmen wie Jahn-Teller Effekt bzw. anisotrope Auswirkung der Kristallfeldstabilisierungsenergie plausibel gemacht werden. Eine verfeinerte Betrachtung der Bindung in den MeO_6 -Oktaedern sollte die teilweise Überlappung der Orbitale des Zentralatoms mit den Ligandenorbitalen berücksichtigen. Solche Kovalenzeffekte wurden unter dem Namen "Superaustausch" zur Erklärung der antiferromagnetischen Eigenschaften von MnO herangezogen. Nach diesem Modell können die magnetischen, einfach besetzten Orbitale des Zentralatoms mit den p-Orbitalen der Liganden überlappen. Im Prinzip ist eine σ - und π -Bindung möglich. Auch das magnetische Verhalten der Olivine konnte mittels eines "Superaustausches" gedeutet werden (36).

Wieweit solche Kovalenzeffekte zur Deutung der Variation einzelner Me-O Abstände herangezogen werden dürfen, muß sich allerdings erst erweisen. Einen ersten Hinweis für die Richtigkeit der Überlegung bietet die Tatsache, daß in der Reihe der Kationen Me^{2+} : Fe, Co, Ni die Zahl der σ -Bindungen gleich bleibt (e_g -Orbitale), während die Zahl der π -Bindungen (t_{2g} -Orbitale) vom Fe (2π) zum Ni (0π) abnimmt. Dementsprechend sollten sich Kovalenzeffekte beim Fe²⁺ am stärksten auswirken. Dabei dürften solche Bindungen am stärksten beeinflußt werden, bei denen die Atomorbitale die günstigste Überlappung aufweisen. Dies ist der

Fall, wenn sich die Atome möglichst nahe kommen und die Orbitale die richtige Orientierung haben. Damit stimmt überein, daß im Fe_2SiO_4 -Gitter die Me(2)-O(3) Abstände deutlich stärker verkürzt sind als die Me(2)-O(2) Abstände (Abb. 26.).

D. Anhang

I. Im Rahmen der Arbeit verwendete Rechenprogramme.

(Soweit den Programmen Veröffentlichungen zugrunde liegen, sind die entsprechenden Literaturstellen (Kapitel E.) angegeben.)

1. Rechner: TR440 - Leibniz Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Programm	Autor(en)	Funktion
PULVER/1 (Algol)	W. Hintzman, E. Ecker und N. Hoffmann (14) adaptiert von C. Riekell	Indizierung von Pulveraufnahmen. Least-Square Verfeinerung der Gitterkonstanten.
PULVER/2 (Algol)	C. Riekell	Indizierung der Pulveraufnahmen orthogonaler Kristallsysteme nach einem Minimumsverfahren von de Wolff.
ANGSET (Fortran)	Alan Foust adaptiert von H. Vahrenkamp	Least-Square Verfeinerung der Gitterkonstanten aus Diffraktometerdaten. Überprüfung der Diffraktometerjustierung.
DST3 (Algol)	Philipp/Chrupa	Auswertung der Meßdaten des Siemens-Diffraktometers
REFINE ELLNEW EBPLOT (Algol)	G. Huttner et al.	Least-Square Programm zur Strukturverfeinerung. Kristallographisches Zeichenprogramm für Benson-Plotter.

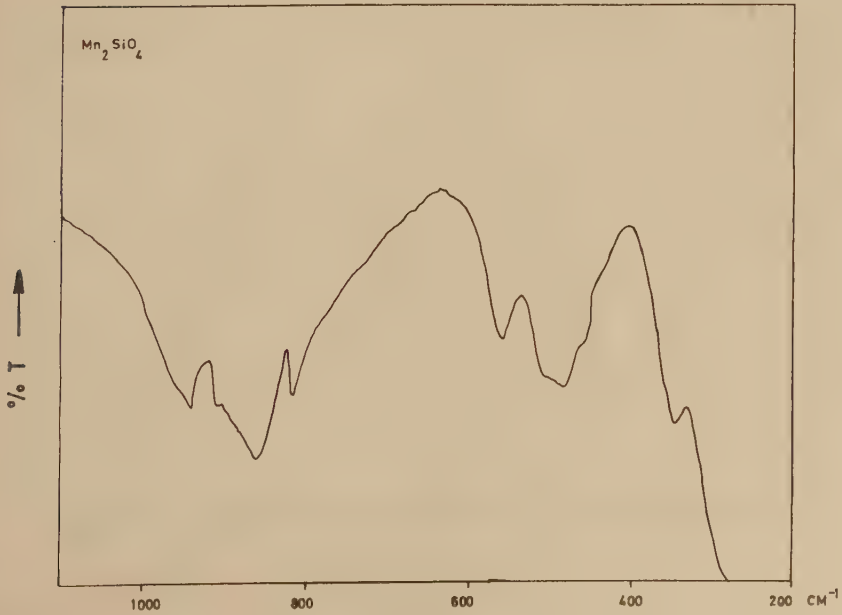
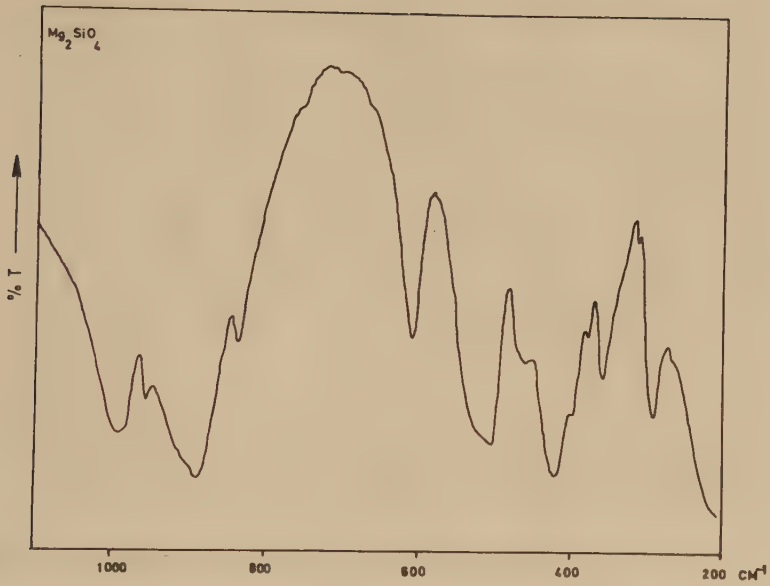
Programm	Autor(en)	Funktion
MADLUNG (Algol)	J. C. A. Boeyens (30) Adaptiert von C. Riekell	Berechnung der Madelung- energien und Madelungfak- toren zentrosymmetrischer Struktur.
GMATRIX/1 (Algol)	C. Riekell	Berechnung der G-Matrix für XY_4 -Tetraeder mit Mindest- symmetrie C_s .
GMATRIX/2 (Algol)	C. Riekell	Berechnung der G-Matrix für XY_4 -Tetraeder der Symmetrie T_d .
G/F MATRIX (Algol)	Matthes et al. (62b) adaptiert von C. Riekell	Berechnung von Kraftkon- stanten nach einem Iterations- verfahren.
LINIE (Algol)	C. Riekell	Regressionsanalyse
Olivin-Hilfs- programme (Algol)	C. Riekell	Berechnung der Punktlagen für eine in zwei Achsen verdoppelte Elementarzelle . Verzerrungsgrad der Oli- vinbausteine; und andere kleine Zusatz- programme.
ABWINK (Algol)	C. Riekell	Berechnung von Abständen und Winkeln.
STANZ (Algol)	C. Riekell	Programm zur Manipulation (Sortieren und Ähnl.) der Meßdaten des Siemens- Diffraktometers.

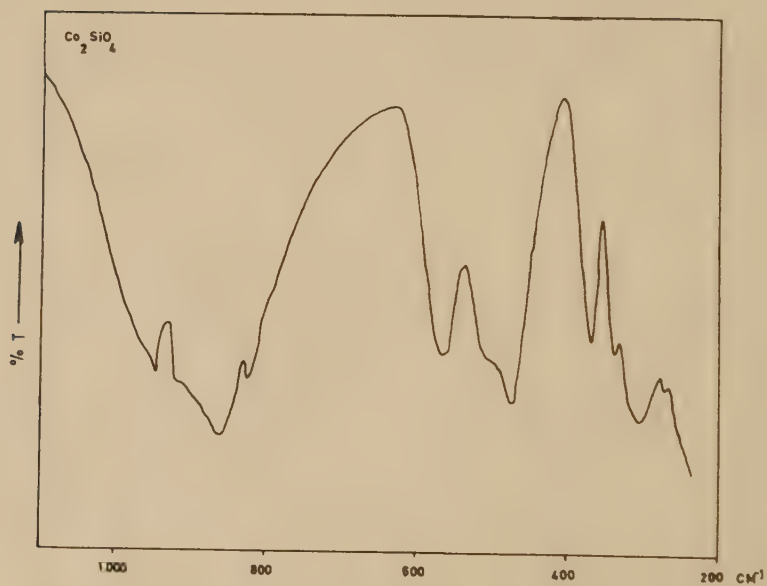
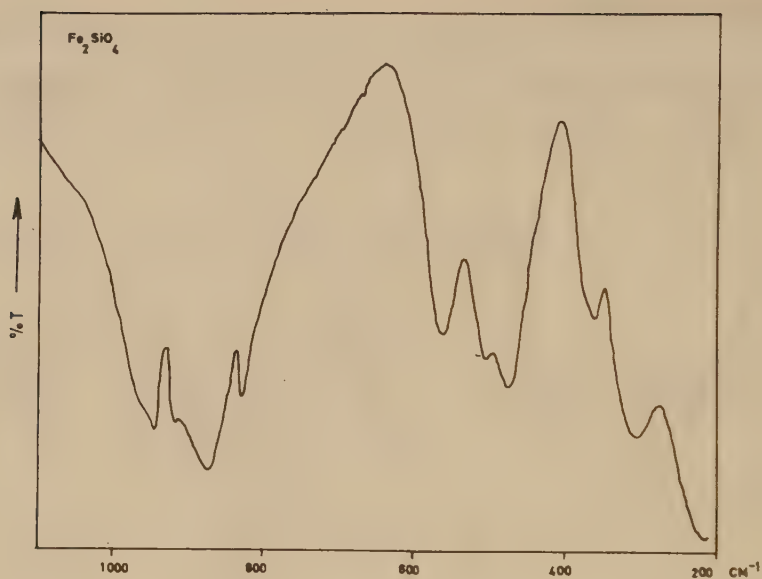
Programm	Autor(en)	Funktion
"CNDO/2" (Fortran)	J. Kroner	Semiempirisches MO-Pro- gramm

2. Rechner: IBM 360/91 - Rechenzentrum Garching

X-Ray69 (Fortran) DATRDN DATFIX FC FOURR PEKPIK ORFLS ABSORP	Originalprogramm: X-Ray67 der Universi- ty of Maryland. adaptiert vom Arbeits- kreis Prof. Hoppe (Max Planck Inst. für Eiweiß und Lederfor- schung)	Kristallographische Routineprogramme
--	--	---

II. IR-Spektren der Olivine





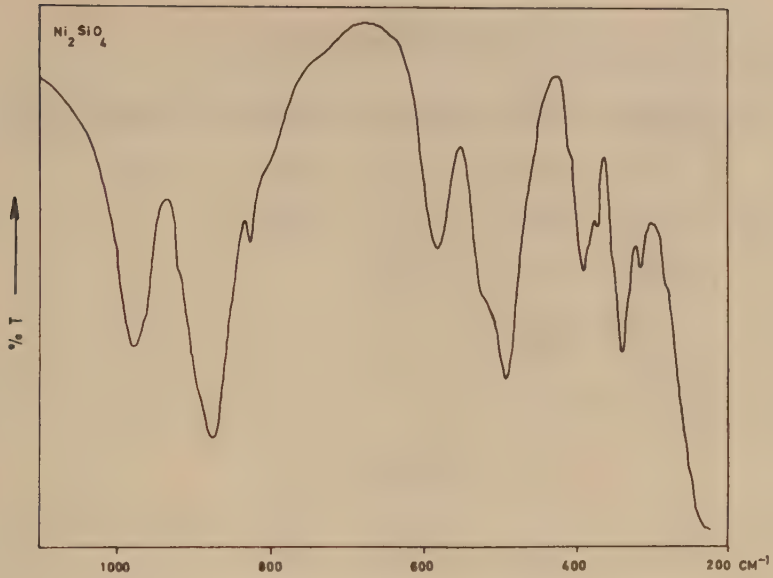


Abb. 54: IR-Spektren der Olivine (T = Transmission).

Das IR-Spektrum von γ Ca_2SiO_4 ist in Abb. 44 dargestellt.

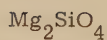
III. G-Matrizen der SiO_4 -Tetraeder in Olivinittern

Die G-Matrizen der beiden Rassen A' und A'' haben folgende Form:

$$\begin{bmatrix}
 G_{11} & G_{12} & G_{13} & G_{14} & G_{15} & G_{16} \\
 & G_{22} & G_{23} & G_{24} & G_{25} & G_{26} \\
 & & G_{33} & G_{34} & G_{35} & G_{36} \\
 & & & G_{44} & G_{45} & G_{46} \\
 & & & & G_{55} & G_{56} \\
 & & & & & G_{66}
 \end{bmatrix} \quad A'$$

$$\begin{bmatrix}
 G_{77} & G_{78} & G_{79} \\
 & G_{88} & G_{89} \\
 & & G_{99}
 \end{bmatrix} \quad A''$$

1. Rasse A'



0.0981	- 0.0145	- 0.0222	0.0526	- 0.0019	0.0001
	0.0981	- 0.0103	-0.0221	- 0.0268	0.0340
		0.0890	-0.0324	0.0192	-0.0223
			0.1341	- 0.0031	-0.0005
				0.0790	-0.0171
					0.0965

γ Ca₂SiO₄

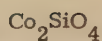
0.0981	-0.0135	-0.0206	0.0515	-0.0010	0.0002
	0.0981	-0.0125	-0.0203	-0.0285	0.0336
		0.0889	-0.0297	0.0202	-0.0230
			0.1275	-0.0015	-0.0002
				0.0814	-0.0188
					0.0947

Mn₂SiO₄

0.0981	-0.0139	-0.0216	0.0522	-0.0017	0.0001
	0.0981	-0.0114	-0.0212	-0.0278	0.0340
		0.0887	-0.0312	0.0198	-0.0225
			0.1313	-0.0027	-0.0006
				0.0806	-0.0180
					0.0959

Fe₂SiO₄

0.0981	-0.0134	-0.0219	0.0523	-0.0023	0.0003
	0.0981	-0.0114	-0.0208	-0.0279	0.0337
		0.0886	-0.0314	0.0199	-0.0219
			0.1315	-0.0036	-0.0005
				0.0811	-0.0173
					0.0944

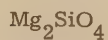


0.0981	-0.0141	-0.0219	0.0525	-0.0017	0.0001
	0.0981	-0.0110	-0.0216	-0.0274	0.0340
		0.0891	-0.0318	0.0196	-0.0224
			0.1330	-0.0029	-0.0006
				0.0802	-0.0175
					0.0961

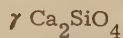


0.0981	-0.0145	-0.0223	0.0524	-0.0020	0.0001
	0.0981	-0.0102	-0.0219	-0.0266	0.0339
		0.0890	-0.0325	0.0190	-0.0221
			0.1330	-0.0032	-0.0003
				0.0779	-0.0168
					0.0960

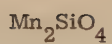
2. Rasse A''



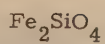
0.1044	-0.0442	0.0196
	0.1072	-0.0333
		0.0763



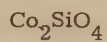
0.0984	-0.0423	0.0201
	0.1073	-0.0349
		0.0806



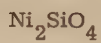
0.1027	-0.0438	0.0202
	0.1075	-0.0342
		0.0783



0.1036	-0.0442	0.0206
	0.1076	-0.0344
		0.0787



0.1033	-0.0438	0.0198
	0.1071	-0.0338
		0.0778



0.1043	-0.0443	0.0196
	0.1072	-0.0331
		0.0754

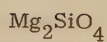
IV. F-Matrizen der SiO_4 -Tetraeder in Olivingittern

Die F-Matrizen der beiden Rassen A' und A'' haben folgende Form:

$$\begin{bmatrix}
 F_{11} & F_{12} & F_{13} & F_{14} & F_{15} & F_{16} \\
 & F_{22} & F_{23} & F_{24} & F_{25} & F_{26} \\
 & & F_{33} & F_{34} & F_{35} & F_{36} \\
 & & & F_{44} & F_{45} & F_{46} \\
 & & & & F_{55} & F_{56} \\
 & & & & & F_{66}
 \end{bmatrix} \quad A'$$

$$\begin{bmatrix}
 F_{77} & F_{78} & F_{79} \\
 & F_{88} & F_{89} \\
 & & F_{99}
 \end{bmatrix} \quad A''$$

1. Rasse A'



5.75	0.45	0.75	-0.63	0.00	0.00
	4.91	0.56	0.21	0.38	-0.38
		5.63	0.30	-0.27	0.27
			2.38	0.00	0.00
				1.50	-0.41
					1.53

γ Ca₂SiO₄

5.12	0.49	0.79	-0.55	0.00	0.00
	4.42	0.68	0.18	0.36	-0.36
		5.34	0.26	-0.26	0.26
			2.07	0.00	0.00
				1.30	-0.52
					1.33

Mn₂SiO₄

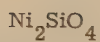
5.17	0.48	0.74	-0.55	0.00	0.00
	4.64	0.61	0.18	0.35	-0.35
		5.27	0.26	-0.25	0.25
			2.01	0.00	0.00
				1.24	-0.48
					1.25

Fe₂SiO₄

5.26	0.52	0.77	-0.55	0.00	0.00
	4.80	0.64	0.18	0.35	-0.35
		5.39	0.29	-0.25	0.25
			2.01	0.00	0.00
				1.28	-0.42
					1.29

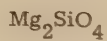
Co₂SiO₄

5.23	0.49	0.76	-0.55	0.00	0.00
	4.71	0.60	0.18	0.35	-0.35
		5.33	0.27	-0.25	0.25
			2.05	0.00	0.00
				1.34	-0.39
					1.34

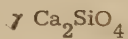


5.43	0.46	0.68	-0.55	0.00	0.00
	4.64	0.63	0.18	0.37	-0.37
		5.58	0.26	-0.25	0.25
			2.02	0.00	0.00
				1.42	-0.44
					1.44

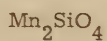
2. Rasse A''



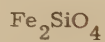
1.57	0.43	0.24
	5.05	0.43
		1.97



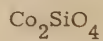
1.45	0.44	0.49
	4.63	0.44
		1.46



1.33	0.41	0.41
	4.53	0.41
		1.52



1.39	0.39	0.36
	4.64	0.39
		1.55



1.39	0.41	0.34
	4.70	0.41
		1.61



1.45	0.43	0.32
	4.70	0.43
		1.80

V. Schwingungsfrequenzen (ω_{XY}), Gleichgewichtsabstände (r_{XY}) und Kraftkonstanten (f_{XY}) zweiatomiger Moleküle (65).

Molekül	Zustand	ω_{XY} (cm^{-1})	r_{XY} ($\text{\AA}$)	f_{XY} ($\text{mdyn/\AA}$)
AlO	$X^2\Sigma^+$	978.2	1.6176	5.66
AlO	$A^2\Sigma^+$	870.0	1.6667	4.48
ClF	$X^1\Sigma$	793.2	1.62813 ₁	4.56
CS	$X^1\Sigma^+$	1285.1	1.534 ₄	8.49
CS	$A^1\Pi$	1072.3	1.573 ₂	5.91
CP	$X^2\Sigma^+$	1239.7	1.562 ₁	7.83
PN	$X^1\Sigma^+$	1337.2	1.4910	10.16
PN	$A^1\Pi$	1103.1	1.5466	6.91
SiF	$X^2\Pi_r$	856.7	1.648	4.89
SiF	$B^2\Sigma$	1011.2	1.560	6.81
SiO	$X^1\Sigma^+$	1242.0	1.510 ₁	9.25
SiN	$X^2\Sigma^+$	1151.7	1.571 ₈	7.29
SiN	$B^2\Sigma^+$	1031.0	1.580 ₀	5.84
SO	$(X)^3\Sigma^-$	1123.7	1.4933	7.93
BCl	$X^1\Sigma$	839.1	1.715 ₇	3.47

E. Literaturverzeichnis

1. W. Noll, Angew. Chem., 75, 123 (1963)
2. W. Noll, Naturw., 49, 43 (1962)
3. J. Felsche, Z. Krist., 133, 364 (1971)
4. W. Petter, A.B. Harnik, U. Petter, Z. Krist., 133, 445 (1971)
5. a. W.L. Bragg, Z. Krist., 63, 538 (1926)
b. ibid., 74, 241, 268 (1930)
6. W. Jander, J. Wuhrer, Z. anorg. allg. Chem., 226, 230 (1936)
7. P. Hautefeuille, Ann. Chim. Phys., 4, 4 (1865)
8. H. Espig, Chem. Techn., 12, 327 (1960)
9. W.L. Bragg, W.H. Zachariasen, Z. Krist., 72, 518 (1930)
10. T. Noda, H. Saito, J. ceram. Assoc. Japan, 54, 59 (1946)
11. E. Ingerson, O.F. Tuttle, amer. J. Sci., 245, 313 (1947)
12. R. Moselbach, Neues Jb. Min. Abh. 87, 351 (1955)
13. H. Neff, Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse, Oldenbourg-Verlag, München (1952)
14. W. Hintzman, E. Ecker, N. Hoffmann, Solid State Comm., 6, 441 (1968)
15. R. Czaya, Acta Cryst., B27, 848 (1971)
16. W.L. Bond, Rev. Sci. Instr., 22, 344 (1951)
17. W. Hoppe, Angew. Chem., 77, 484 (1965)
18. Siemens-Eg-Anleitung 4850, Ausgabe Oktober 1966
19. E.A. Mayer, Zeitschr. f. Anal. Chem., 205, 153 (1964)
20. R. Huber, G. Kopfmann, Acta Cryst., A25, 143 (1969)
21. International Tables, Vol. III (1962), Kynoch Press, Birmingham, England
22. D.K. Smith, A. Majumdar, F. Ordway, Acta Cryst., 18, 787 (1965)

23. J.A. McGinnety, Acta Cryst., B28, 2845 (1972)
24. N.S. Hush, M.H.L. Pryce, J. chem. Phys., 26, 143 (1957)
25. A.I. Tsvetkov, Z.P. Ershova, N.A.M atveeva, Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Geol., 29 (2), 3 - 14 (1964)
26. R.K. Verma, J. Geoph. Res., 65, 757 (1960)
- 27.a. L.A. D'Orazio, R.H. Wood, J. physic. Chem., 69, 2550 (1965)
b. R.H. Wood, L.A. D'Orazio, ibid, 69, 2558 (1965); 69, 2562(1965)
28. Übersichtsartikel; T.C. Waddington, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochem., Academic Press, New York, Vol. 1, 157 (1959)
29. R. Hoppe, Angew. Chem., 78, 52 (1966)
30. J.C.A. Boeyens, G. Gafner, Acta Cryst., A25, 411 (1969)
31. H.M. Evjen, Phys. Rev., 39, 675 (1931)
32. U.F. Bollnow, Z. Physik, 33, 741 (1925)
33. W.H. Baur, Acta Cryst., 14, 209 (1961)
34. P. George, D.S. McClure, Progress Inorg. Chem., Vol. 1, 381 (1966) Wiley
35. B.N. Figgis, Introduction to Ligand Fields, Interscience, 85 (1966)
36. H. Kondo, S. Miyahara, J. phys. Soc. Japan, 21, 2193 (1966)
37. N.S. Hush, M.H.L. Pryce, J. chem. Phys., 28, 244 (1958)
38. a. M. Parodi, Compt. rend., 202, 302 (1936)
b. ibid., 204, 1636 (1937)
39. P.E. Hare, L. Brewer, Report of Contract W-7405-eng.-48, University of California Radiation Lab., (1955) zitiert in (28)
40. D. Reinen, Mh. Chem., 96, 730 (1965)
41. D. Oelkrug, Structure and Bonding, Vol. 9
42. O. Schmitz-DuMont, C. Friebel, Mh. Chem., Bd. 98, 1583 (1967)

43. D. Reinen, Z. anorg. allg. Chem. 356, 182 (1968)
44. Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, 9, 753 (1954)
45. Dunn, Modern Coordination Chem., (Ed. Lewis and Wilkins), Inter-science (1960) Chapter 4
46. C.K. Jorgensen, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press (1962)
47. J.W. Stout, J. chem. Phys., 31, 709 (1959)
48. C. Furlani, Gazz. chim. ital., 87, 371 (1957)
49. C.K. Jorgensen, Acta Chem. Scand., 8, 1507 (1954)
50. D. Reinen, Ber. Bunseng., 69, 82 (1965)
51. J.D. Birle, G.V. Gibbs, P.B. Moore, J.V. Smith, Amer. Mineral., 53, 807 (1968)
52. R.S. Halford, J. chem. Phys., 14, 8 (1946)
53. a. S. Bhagavantam, T. Venkatarayudu, Theory of Groups and its Application to physical Problems, 2nd Edition, Bangalore City (1951) Bangalore Press
b. H. Winston, R.S. Halford, J. chem. Phys., 16, 607 (1949)
54. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 2nd Edition, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1948)
55. J. Pares, C. Leenhardt, C.R. Acad. Sci. Paris, t. 264, Serie C, 2027 (1967)
56. P. Tarte, Spectrochim. Acta, 19, 25 (1963)
57. E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross, Molecular Vibrations, New York (1955)
58. J.C. Decius, J. chem. Phys., 16, 1025 (1948)
59. H.J. Becher, R. Mattes, Spectrochim. Acta, 23A, 2449 (1967)
60. A. Weber, A.G. Meister, F.F. Cleveland, J. chem. Phys., 21, 930 (1953)
61. D.A. Pontarelli, A.G. Meister, F.F. Cleveland, F.L. Voelz, R.B. Bernstein, R.H. Sherman, J. chem. Phys., 20, 1949 (1952)

- 62.a. H.J. Becher, K. Ballein, Z. phys. Chemie (Frankfurt/M), 54, 302(1967)
b. R. Mattes, H.J. Becher, Z. phys. Chemie, 61, 177 (1968)
63. B. Krebs, A. Müller, A. Fadini, J. Mol. Spectry, 24, 198 (1967)
64. A. Fadini, Z. Naturforsch., 21a, 426 (1966)
65. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Bd. I, D. van Nostrand Comp., New York (1950)
66. J.A. Pople, D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, New York, McGraw-Hill (1970) VIII
67. W.H. Baur, Acta Cryst., 11, 488 (1958)



Lebenslauf

Am 7. August 1943 wurde ich als Sohn des Universitätsprofessors Dr. August Riekel und seiner Ehefrau Dr. phil. Gerda Riekel, geb. Mrazek, in Wien geboren.

Ich bin der Älteste von vier Geschwistern.

Im September 1948 übersiedelten meine Eltern nach Holland wo ich die Volksschule besuchte.

1953 kamen wir nach Deutschland zurück. Ich besuchte das Realgymnasium Tutzing und machte 1962 mein Abitur.

Im Wintersemester 1962/63 immatrikulierte ich mich an der Universität München wo ich mich im November 1964 der Diplom-Vorprüfung unterzog.

Im April 1967 legte ich die Hauptdiplomprüfung ab und erhielt mein Diplomzeugniss im September 1967. Anschliessend begann ich meine Doktorarbeit die ich im Sommer 1972 beendete.

Seit September 1970 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

